

11

Darstellung und Reaktivität
kationischer, monomerer
und Ligand - verbrückter Penta-
carbonylrheniumkomplexe $\text{Re}(\text{CO})_5\text{L}^+$
und $[(\text{OC})_5\text{ReL-LRe}(\text{CO})_5]^{2+}$
(L = Isocyanid, Phosphane)

Peter Steil

Disbui. München

1988



Darstellung und Reaktivität kationischer,
monomerer und Ligand - verbrückter Penta-
carbonylrheniumkomplexe $\text{Re}(\text{CO})_5\text{L}^+$ und
$$\left[(\text{OC})_5\text{ReL}-\text{LRe}(\text{CO})_5 \right]^{2+}$$

(L = Isocyanid, Phosphane)

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von

Peter Steil

aus

München

1988

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Beck
 2. Berichterstatter: Prof. Dr. Nöth
- Tag der mündlichen Prüfung: 30.3.1988

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von 1934 bis 1936
unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. phil. h. c. h.
Herrn Dr. phil. h. c. h. Dr. phil. h. c. h. Dr. phil. h. c. h.

Verfasser: Dr. phil. h. c. h. Dr. phil. h. c. h.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von 1934 bis 1936
unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. phil. h. c. h.
Herrn Dr. phil. h. c. h. Dr. phil. h. c. h. Dr. phil. h. c. h.

Meinen Eltern,
Andreas und
Ursula

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1985 bis November 1987 am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck

durchgeführt. Meinem verehrten Lehrer bin ich für sein Interesse am zügigen Fortgang dieser Arbeit, seine wissenschaftlichen Ratschläge und zahlreichen Anregungen sowie für seinen persönlichen Einsatz und die herzliche Zusammenarbeit zu großem Dank verpflichtet.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Dem Fonds der Chemischen Industrie
danke ich für die großzügige Ge-
währung eines zweijährigen Dokto-
randen - Stipendiums.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	1
B. Allgemeiner Teil	4
0. Darstellung von $(OC)_5ReBF_3$ <u>1</u>	4
1. Kationische Pentacarbonyl-(isocyanid)-rhenium(I)- tetrafluoroboratkomplexe	4
1.0. Einführung	4
1.1. Darstellung der $(OC)_5ReCNR^+BF_4^-$ - Komplexe <u>2</u>	6
1.2. IR - Spektren	7
1.3. NMR - Spektren	8
1.4. Struktur von <u>2c</u>	9
2. Reaktionen der Isonitrilkomplexe <u>2</u> mit Nucleophilen	12
2.0. Einführung	12
2.1. Reaktionen mit Azidionen	14
2.1.0. Einführung	14
2.1.1. Darstellung	15
2.1.2. IR - Spektren	15
2.1.3. NMR - Spektren	16
2.2. Reaktionen mit Hydroxidionen	17
2.2.0. Einführung	17
2.2.1. Darstellung	18
2.2.2. IR - Spektren	19
2.2.3. NMR - Spektren	21



	Seite
2.3. Reaktionen mit Alkoholationen und mit Alkoholen	23
2.3.0. Einführung	23
2.3.1. Darstellung	23
2.3.2. IR - Spektren	24
2.3.2. NMR - Spektren	25
2.4. Reaktionen mit Aminen	26
2.4.0. Einführung	26
2.4.1. Darstellung	27
2.4.2. IR - Spektren	28
2.4.3. NMR - Spektren	30
3. Kationische Pentacarbonylphosphanrhenium-(tetra- fluoroborat)komplexe	31
3.1. Darstellung	32
3.2. IR - Spektren	33
3.3. NMR - Spektren	34
4. Reaktionen der Phosphankomplexe <u>9</u> mit Nucleophilen	35
4.0. Einführung	35
4.1. Reaktionen mit Hydroxidionen	37
4.1.1. Darstellung	37
4.1.2. IR - Spektren	39
4.1.3. NMR - Spektren	40
4.2. Reaktionen mit Alkoholaten und Alkoholen	41
4.2.1. Darstellung	41
4.2.2. IR - Spektren	42
4.2.3. NMR - Spektren	43

	Seite
4.3. Reaktion mit Azidionen	45
4.3.1. Darstellung	45
4.3.2. IR - Spektren	46
4.3.3. NMR - Spektren	47
5. Kationische Komplexe von <u>1</u> mit zweizähligen Phosphanliganden	48
5.0. Einführung	48
5.1. Darstellung	49
5.2. IR - Spektren	51
5.3. NMR - Spektren	54
5.4. Kristallstrukturanalysen	58
5.4.1. Struktur von <u>13a</u>	58
5.4.2. Struktur von <u>14c</u>	61
6. Reaktionen der Bisphosphan- und Phosphanarsan- komplexe <u>13</u> und <u>14</u> mit Nucleophilen	63
6.0. Einführung	63
6.1. Reaktionen mit Hydroxidionen in wässriger Lösung	63
6.1.1. Darstellung	63
6.1.2. IR - Spektren	65
6.1.3. NMR - Spektren	66
6.2. Reaktionen mit Hydroxidionen in methanolischer Lösung	66
6.2.1. Darstellung	66
6.2.2. IR - Spektren	68
6.2.3. NMR - Spektren	69

	Seite
6.3. Reaktion mit Azidionen	70
6.3.1. Darstellung	70
6.3.2. IR - Spektren	71
6.3.3. NMR - Spektren	72
6.3.4. Struktur von <u>18a</u> '	72
6.4. Reaktion von <u>13a</u> mit Protonen als Elektrophile	76
6.4.1. Darstellung	76
6.4.2. IR - Spektren	77
6.4.3. NMR - Spektren	78
7. Carbonyltriphenylarsan und -stibankomplexe	79
7.0. Einführung	79
7.1. Darstellung	79
7.2. Umsetzung von <u>20</u> mit Nucleophilen	80
7.2.1. Reaktionen mit Hydroxidionen	80
7.2.2. Reaktionen mit Benzylamin	80
7.2.3. Reaktionen mit Azidionen	81
7.3. IR - Spektren	81
7.4. NMR - Spektren	82
8. Reaktionen von Phosphankomplexe mit Carbonyl- metallationen	84
8.1. Darstellung von Enneacarbonylmonophosphanrhenium- und mangan komplexen	85
8.2. IR - Spektren	86
8.3. NMR - Spektren	87
9. Reaktion von <u>1</u> mit Trimethylvinylsilan	88

	Seite
9.0. Einführung	88
9.1. Darstellung	88
9.2. Reaktionen mit Nucleophilen	89
9.2.0. Einführung	89
9.2.1. Reaktion mit dem Pentacarbonylrheniumanion	90
9.2.2. Reaktion mit Iodidionen	90
9.2.3. Reaktion mit Triphenylphosphan	91
9.3. IR - Spektren	92
9.4. NMR - Spektren	93
9.5. Massenspektrum von <u>26b</u> und $(OC)_5ReCH=CH_2$	95
 C. Experimenteller Teil	 96
1. Allgemeine Arbeitstechnik	96
2. Physikalische Messungen	96
3. Elementaranalysen	97
4. Ausgangsverbindungen	97
5. Darstellung der beschriebenen Verbindungen	99
5.1. Kationische Pentacarbonyl(isocyanid)rhenium(I)- komplexe	99
5.2.1. Tetracarbonyl(isocyanato)isonitrilkomplexe	102
5.2.2. Tetracarbonyl(hydroxycarbonyl)isonitrilkomplexe	102
5.2.3. Carbamoylpentacarbonylrheniumkomplexe	103
5.2.4. Alkoxytetracarbonyl(isonitril)komplexe	104
5.2.5. Carbamoyl(tetracarbonyl)rheniumkomplexe	107
5.3. Kationische Pentacarbonylphosphanrheniumkomplexe	110

	Seite
5.4. Reaktionen der Phosphankomplexe <u>9</u>	111
5.5. Kationische Komplexe von <u>1</u> mit zweizähligen Phosphanliganden	115
5.6. Reaktionen der Phosphankomplexe <u>13</u> und <u>14</u>	118
5.7. Carbonyltriphenylarsan- und stiborheniumkomplexe	122
5.8. Reaktionen kationischer Pentacarbonylkomplexe $\text{Re}(\text{CO})_5^+$ mit Carbonylmetallatanionen	125
5.9. $(\text{OC})_5\text{Re}(\mu - \eta^1: \eta^2)\text{CH}=\text{CH}_2\text{Re}(\text{CO})_5^+ \text{BF}_4^-$ und dessen Reaktionen mit Nucleophilen	127
D. Zusammenfassung	130
E. Literaturverzeichnis	133
F. Dank	146

Verwendete Abkürzungen

cp	Cyclopentadienyl
dadpm	Diphenylarsinodiphenylphosphinamethan
dppe	Diphenylphosphinoethan
dppm	Diphenylphosphinamethan
Et	Ethyl
Hal	Halogen, Halogenid
L	Ligand
M	Metall
Me	Methyl
Ph	Phenyl

NMR-Spektren

br	breit
δ	Chem. Verschiebung
d	Duplett
dd	Doppelduplett
m	Multiplett
q	Quartett
s	Singulett
t	Triplett

IR-Spektren

br	breit
δ	Deformationsschw.
m	mittelstark
v	Valenzschwingung
s	stark
sh	Schulter
vs	sehr stark
w	schwach

A. Einleitung

Entsprechend dem HSAB - Konzept von Pearson¹⁾ zeichnen sich weiche Säuren durch tiefliegende LUMO's und harte Basen durch tiefliegende HOMO's aus. Durch die Reaktion eines solchen Lewis-Säure-Basen-Paares resultiert dann, infolge der geringen Wechselwirkung der Grenzorbitale, eine nur schwache Bindung zwischen beiden Reaktionspartnern.

Die oben beschriebenen Bindungsverhältnisse treten beispielsweise in metallorganischen Komplexen auf, bei denen das Metallatom in einer niedrigen Oxidationsstufe vorliegt und ein harter Donorligand (z.B. ClO_4^- ²⁾, PF_6^- ³⁾, AsF_6^- ⁴⁾, BF_4^- ⁵⁾) an dieses Metallatom gebunden ist.

Komplexe dieses Typs können formal als koordinativ ungesättigt aufgefasst werden und zeigen eine hohe Reaktivität gegenüber einer Vielzahl von Donorliganden, die den schwach gebundenen Liganden in einer Substitutionsreaktion aus der Koordinationsphäre des Zentralatoms verdrängen.

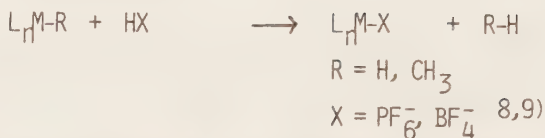
Metallkomplexe mit schwach koordinierten Donorliganden sind auf verschiedenen Synthesewegen darstellbar:

1. Hydrid- oder Methylabstraktion aus Übergangsmetallhydriden bzw. Übergangsmetallhydriden mit

a) Tritylsalz

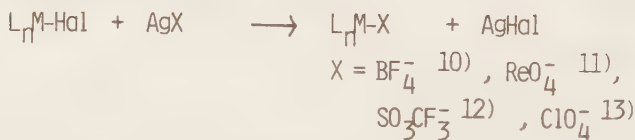


b) Starken Säuren

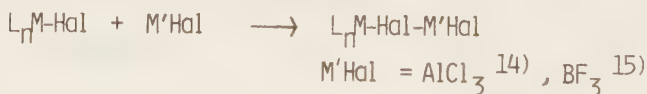


2. Halogenidabstraktion aus Übergangsmetallhalogeniden mit

a) Silbersalzen



b) Lewis-Säuren der 3. Hauptgruppe



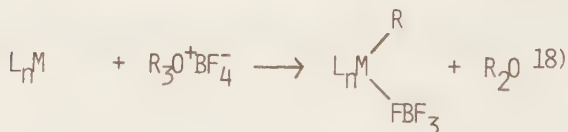
c) Starken Säuren



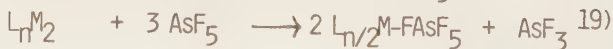
d) Oxoniumsalzen



3. Oxidative Additionsreaktionen an 16 e⁻ - Systemen



4. Oxidation dimerer Metallkomplexe mit AsF₅



In der großtechnischen Produktion von Chemikalien kommt koordinativ ungesättigten Komplexen als Katalysatoren eine große Bedeutung zu (z.B. Olefinpolymerisation, Olefinoxidation, Hydroformylierung) 20). In der metallorganischen Chemie finden koordinativ ungesättigte

Komplexe Verwendung, um instabile oder außergewöhnliche Teilchen zu fixieren. So konnte das im freien Zustand sehr instabile Schwefelmonoxid an dem, auf photochemischem Wege erhältlichen " $(cp)(CO)_2Mn$ " stabilisiert werden ²¹⁾.

IR-spektroskopisch konnte nachgewiesen werden, daß die, ebenfalls photochemisch aus den Hexacarbonylen erhältlichen $M(CO)_5$ -Fragmente ($M = Cr, Mo, W$) Wechselwirkungen mit, normalerweise inerten, Matrixteilchen wie Edelgasatomen oder Alkanen eingehen ²²⁾.

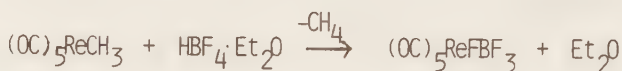
In der vorliegenden Arbeit wird die große Reaktivität von $(OC)_5 ReBF_3$ 1 gegenüber σ -Donoren zur Synthese neuer, kationischer Komplexe genutzt. In 1 kann das Lewis-saure Metallfragment " $Re(CO)_5^+$ " formal als koordinativ ungesättigtes $16 e^-$ -System aufgefaßt werden, das, entsprechend dem Isolobalprinzip von Hoffmann ²³⁾, ähnliche Reaktivität wie ein R^+ -Kation ($R = H, Alkyl$) zeigen sollte.

Desweiteren wird das Verhalten der dargestellten kationischen Komplexe gegenüber nucleophilen Reagenzien untersucht.

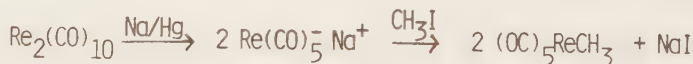
B. Allgemeiner Teil

0. Darstellung von $(OC)_5ReBF_3$ 1

1 erhält man am besten durch Methylabstraktion aus $(OC)_5ReCH_3$ mit $HBf_4 \cdot Et_2O$ ²⁴⁾. Es wird keine Koordination des Ethers an das Metallatom beobachtet, das Tetrafluoroborat anion ist also der stärkere Donorligand 5b).



Die Synthese von $(OC)_5ReCH_3$ erfolgt durch reduktive Spaltung von $Re_2(CO)_{10}$ mittels Na/Hg und anschließender Methylierung des Carbonylansions mit Methyljodid²⁵⁾:



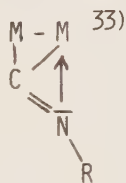
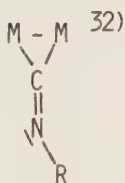
1. Kationische Pentacarbonyl-(isocyanid)-rhenium(I)tetrafluoroboratkomplexe

1.0. Einführung

Der Ersatz eines Sauerstoffatoms im Kohlenmonoxidmolekül durch eine isoelektronische NR - Gruppierung führt zur Verbindungsklasse der Isonitrile. Trotz dieser formalen Ähnlichkeit bestehen wesentliche Unterschiede zwischen beiden Molekülen:

- 1) Isonitrile besitzen ein weitaus größeres Dipolmoment als das Kohlenmonoxidmolekül (CNPh 3.44 D, CO 0.1 D) ²⁶⁾ .
- 2) Isocyanide sind, verglichen mit Kohlenmonoxid, stärkere σ - Donoren, aber schwächere π - Akzeptoren. Alkylisocyanide sind schwächere π - Akzeptoren als Arylisocyanide ²⁷⁾ .
- 3) Isocyanidliganden stabilisieren Metallatome in höherer Oxidationsstufe, Kohlenmonoxid stabilisiert solche in niedriger Oxidationsstufe ²⁸⁾ . So existieren Isocyanidkomplexe, für die keine Carbonylanaloga bekannt sind (z.B. $M(CNR)_4^+$ M = Cu, Ag, Au ²⁹⁾) und umgekehrt (z.B. $Mn_2(CO)_{10}$).
- 4) Während durch die Koordination von Kohlenmonoxid an ein Metallatom ν_{CO} immer zu niedrigen Wellenzahlen verschoben wird, hängt die Verschiebung der Valenzschwingung der Isonitrilliganden von der Natur des Metallatoms und weiteren an diesem koordinierten Liganden ab. Liegt das Metall in einer hohen Oxidationsstufe vor, oder sind die anderen, am Metall koordinierten Liganden gute σ - Akzeptoren, so wird ν_{CN} zu niedrigeren Wellenzahlen, anderenfalls zu höheren Wellenzahlen gegenüber dem freien Liganden verschoben ³⁰⁾ .

Isocyanide können auf drei verschiedene Weisen an ein Metallzentrum koordinieren; für alle Möglichkeiten sind Beispiele bekannt:



Zur Synthese von Isocyanidkomplexen stehen eine Reihe von Methoden zur Verfügung:

1) Substitutionsreaktionen

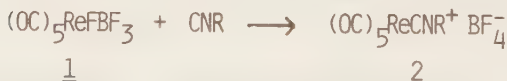
- a) Substitution von CO - Liganden ³⁴⁾
- b) Substitution von Halogenidliganden ³⁵⁾
- c) Substitution schwach koordinierter Liganden ³⁶⁾

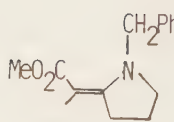
2) Synthesen am Liganden

- a) Alkylierung von Metallcyanidkomplexen ³⁷⁾
- b) Eliminierung von Aminen aus Diaminocarbenkomplexen ³⁸⁾
- c) Eliminierung von MeSH aus Thioesterkomplexen mit primären Aminen ³⁹⁾

1.1. Darstellung von $(OC)_5ReCNR^+BF_4^-$ Komplexen ²

Die Verbindungen 2 erhält man in einer Substitutionsreaktion der nur schwach über ein Fluoratom an das Metallzentrum gebundenen BF_4^- - Einheit in 1 durch Isocyanide:

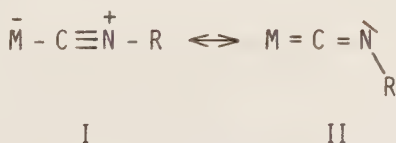


R		R	
CH ₃	2a	CH ₂ CO ₂ Et	2e
C ₆ H ₁₁	2b	CH ₂ SO ₂ C ₆ H ₄ Me	2f
C ₆ H ₅	2c		
	2d		

1.2. IR - Daten

Die Komplexe 2 zeigen im Carbonylbereich das für Pentacarbonyle typische Aufspaltungsmuster in 2 A_1 -Banden und eine E-Bande ⁴⁰⁾. Durch die großen Isocyanidliganden wird die c_{4v} -Symmetrie des gesamten Moleküls jedoch so stark gestört, daß die an sich IR-verbotene B_1 -Bande mit mittlerer Intensität auftritt ⁴¹⁾.

Bei allen Isocyanidkomplexen 2 liegt die Isonitrilvalenzschwingung gegenüber den freien Isocyanidliganden zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dieses Phänomen erklärt sich aus den guten Akzeptoreigenschaften der CO - Liganden. Einer dativen Rückbindung vom elektronenarmen Metallatom in antibindende Orbitale des Isonitrilliganden (vgl. Grenzformel II) kommt daher nur noch geringe Bedeutung zu ⁴²⁾.



In den Komplexen 2 fungieren die Isocyanidliganden somit primär als σ - Donoren. Infolge der schwachen Rückbindung wird die C-N - Bindung verstärkt.

Tab. 1: Charakteristische IR-Absorptionen (in cm^{-1}) von 2
(in CH_2Cl_2)

Verbindung	$\tilde{\nu}$ (CO)				$\tilde{\nu}$ (CN)	
2a	2165s	2113m	2070vs	2060vs	2235m	2225m
2b	2165s	2113m	2070vs	2060vs	2240m	2230sh
2c	2163s	2115m	2073vs	2065sh	2222m	2212sh
2d	2157m	2110m	2066vs	2060sh	a)	
2e	2167s	2112m	2070vs	2065sh	2262m	2250m
2f	2165s	2112m	2072vs	2065sh	2242m	

a) konnte nicht beobachtet werden, evtl. durch CO - Banden
verdeckt

1.3. NMR - Spektren

Die ^1H - NMR Spektren der Komplexe 2 entsprechen den Erwartungen. Eine, bei einer Reihe von aliphatischen Isonitrilkomplexen mit Metallen in hoher Oxidationsstufe beobachtete, long-range ^1H - ^{14}N - Kopplung (Pt(II) ⁴³⁾ , Pd(II) ⁴⁴⁾) konnte in keinem Fall beobachtet werden. Dies läßt auf starke Wechselwirkungen des ^{14}N - Kerns mit einem, durch die Koordination an das Metallatom hervorgerufenen, elektrischen Feldgradienten schließen.

Tab. 2: $^1\text{H-NMR}$ -Daten (δ in ppm) von 2 in CD_2Cl_2
(Lösungsmittel als interner Standard)

Verbindung	α -CH	β -CH	γ -CH	Sonstige
2a				1.65(s) CMe_3
2b	4.41(br)	1.75(m)	1.53(m)	
2c				7.70(m) Ph
2d	3.50(t)	1.80(m)	3.39(t)	7.44(m) Ph
				5.25(s) CH_2
				3.78(s) CH_3
2e	3.72(s)			4.30(q) CH_2
				1.29(t) CH_3
2f	5.72(s)			7.75(dd) Ph
				2.50(s) CH_2

1.4. Struktur von 2c

Von 2c konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle aus Methylenchlorid erhalten werden. Abb. 1 zeigt die Struktur; die Tabellen 3a,b enthalten die Bindungsparameter.

Das Komplexkation zeigt die erwartete oktaedrische Koordination des Rheniumatoms. Ein signifikanter trans - Einfluß des Isonitrilliganden wird nicht beobachtet; die Unterschiede in den Metall-Kohlenstoff-Bindungslängen liegen im Bereich der Meßgenauigkeit. Die $\text{Re}(1)\text{-C}(6)$ Bindungslänge von 208 pm reiht sich gut in die bisher bei

Rheniumisonitrilkomplexen gefundenen Werte von 193 pm bei $\text{Re}(\text{S}_2\text{PPh}_2)(\text{N}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3\text{CNMe}$ ⁴⁵⁾ und 214 pm bei ReCl_5CNMe ⁴⁶⁾ ein. Die C(6)-N(1)-C(12) Gruppierung ist mit 171.8° nahezu linear, wie bei bekannten Isonitrilkomplexen meist beobachtet wird ⁴⁷⁾. Diese lineare Anordnung ist darauf zurückzuführen, daß vom Metallatom in zwei, zueinander orthogonale π^* - Orbitale Rückbindung erfolgt, die Elektronenverteilung also zylindersymmetrisch ist, und somit keine Abwinkelung auftritt ²⁹⁾.

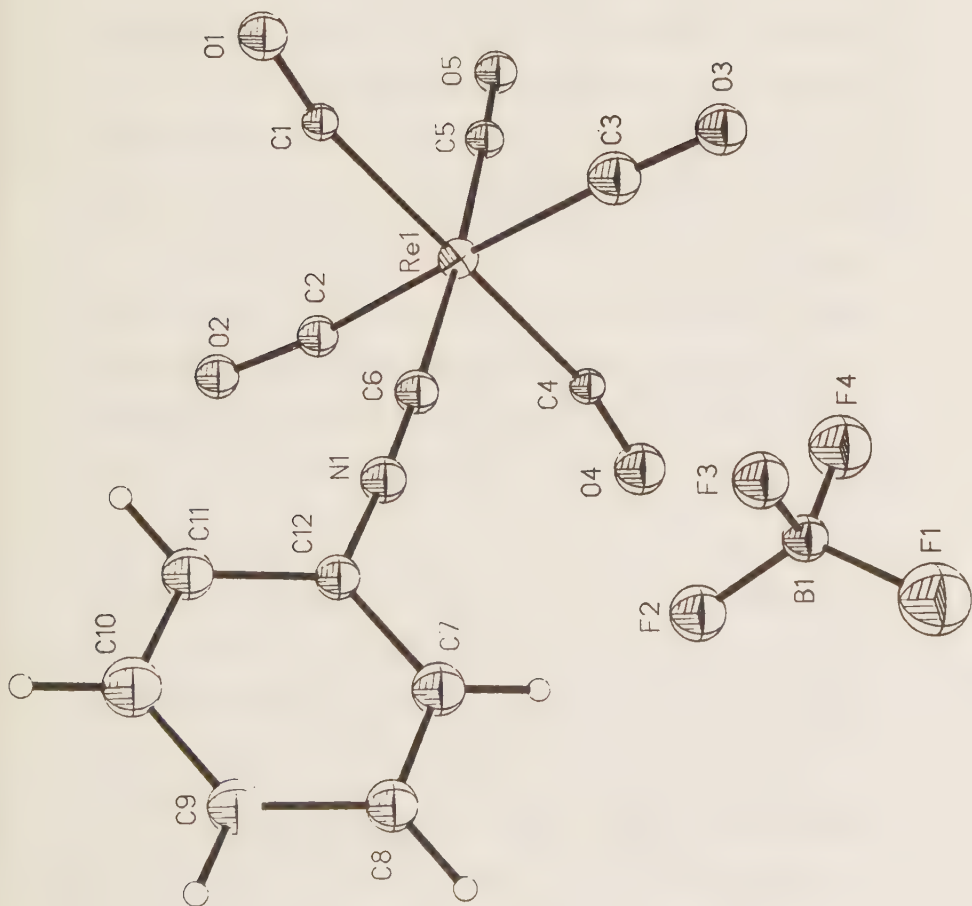
Tab. 3a: Bindungslängen (in pm) von 2c

Re(1)-C(1)	207.3	Re(1)-C(2)	193.0
Re(1)-C(3)	202.7	Re(1)-C(4)	203.8
Re(1)-C(5)	201.4	Re(1)-C(6)	207.7
C(1)-O(1)	108.7	C(2)-O(2)	123.1
C(3)-O(3)	116.8	C(4)-O(4)	112.4
C(5)-O(5)	113.2	C(6)-N(1)	114.2
N(1)-C(12)	139.6	B(1)-F(1)	138.2
B(1)-F(2)	136.3	B(1)-F(3)	142.0
B(1)-F(4)	138.3		

Tab 3b: Bindungswinkel (in °) von 2c

C(1)-Re(1)-C(2)	89.8	C(1)-Re(1)-C(3)	89.4
C(2)-Re(1)-C(3)	176.0	C(1)-Re(1)-C(4)	179.2
C(2)-Re(1)-C(4)	89.8	C(3)-Re(1)-C(4)	90.9
C(1)-Re(1)-C(5)	92.1	C(2)-Re(1)-C(5)	88.1
C(3)-Re(1)-C(5)	95.9	C(4)-Re(1)-C(5)	88.5
C(1)-Re(1)-C(6)	85.8	C(2)-Re(1)-C(6)	89.5
C(3)-Re(1)-C(6)	86.6	C(4)-Re(1)-C(6)	93.6
C(5)-Re(1)-C(6)	176.7	Re(1)-C(1)-O(1)	168.4
Re(1)-C(2)-O(2)	168.2	Re(1)-C(3)-O(3)	167.0
Re(1)-C(4)-O(4)	168.3	Re(1)-C(5)-O(5)	176.6
Re(1)-C(6)-N(6)	172.2	C(6)-N(1)-C(12)	171.8
N(1)-C(12)-C(7)	119.0	N(1)-C(12)-C(11)	120.9
F(1)-B(1)-F(2)	124.9	F(1)-B(1)-F(3)	93.4
F(2)-B(1)-F(3)	110.0	F(1)-B(1)-F(4)	108.2
F(2)-B(1)-F(4)	102.3	F(3)-B(1)-F(4)	119.2

Abb. 1 Molekülstruktur von 2c



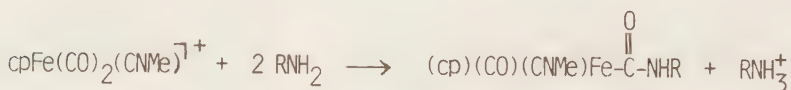
2. Reaktionen der Isonitrilkomplexe 2 mit Nucleophilen

2.0. Einführung

Komplexe des Typs 2 enthalten die isoelektronischen Kohlenmonoxid- und Isonitrilliganden an ein und dem selben Metallatom koordiniert. Somit ist von Interesse, an welchem Liganden ein nucleophiler Angriff erfolgt, und von welchen Kriterien dies abhängt.

Über den nucleophilen Angriff am Kohlenstoffatom von Metallcarbonylen ⁴⁸⁾ sowie an einem metallständigen Kohlenstoffatom eines komplex gebundenen Isonitrilliganden ⁴⁹⁾ wurden schon viele Untersuchungen angestellt.

Angelici untersuchte an kationischen Eisenkomplexen $\text{cpFe(CO)}_{3-n}(\text{CNMe})_n^{\text{T}+}$ $n=1,2$ die konkurrierende Addition von Aminen an Carbonyl- bzw. Isonitrilliganden ⁵⁰⁾. Für $n=1$ findet der nucleophile Angriff des Amins an einem Kohlenmonoxidliganden unter Bildung eines Carbamoylkomplexes statt:



Für $n=2$ erfolgt die Reaktion an einem Isonitrilliganden, wobei ein kationischer Amidiniumkomplex entsteht:



Angelici ⁵¹⁾ und Chatt ⁵²⁾ konnten eine Korrelation zwischen der Reaktivität von Kohlenmonoxidliganden und der ihnen eigenen Kraftkonstante feststellen. Ist diese größer als 1700 N m , so findet die Addition am Kohlenmonoxidliganden statt. Liegt sie zwischen 1600 N m und 1700 N m , bildet sich ein Gleichgewichtsgemisch aus Carbonylkomplex und Edukt. Für Kraftkonstanten kleiner als 1600 N m erfolgt die Addition des Nucleophils nicht mehr am Kohlenmonoxid-, sondern am Isonitril-Liganden.

Darensbourg und Darensbourg konnten zeigen ⁵³⁾ , daß diese Kraftkonstante ein Maß für die Elektronendichte am Kohlenstoffatom des Carbonylliganden ist. Je größer die Kraftkonstante, desto geringer ist die Elektronendichte am Kohlenstoffatom und umso leichter ist dieses einem nucleophilen Angriff zugänglich.

Isonitrilliganden erhöhen - im Vergleich zu Kohlenmonoxidliganden - die Elektronendichte am Metallatom. Infolge des dadurch erhöhten Rückbindungsanteiles vom Metall zum Kohlenstoffatom eines Carbonylliganden wird dieser gegenüber einer nucleophilen Addition abgeschirmt.

Dieser Zusammenhang zwischen Kraftkonstante und Elektrophilie von Kohlenmonoxidliganden konnte auch durch Untersuchungen an weiteren Systemen bestätigt werden ⁵⁴⁾ .

Ein qualitatives Maß für die Kraftkonstante eines Carbonylliganden ist die Wellenzahl der CO - Streckschwingung; je größer die Kraftkonstante, desto stärker wird diese zu höheren Wellenzahlen verschoben. Einer Kraftkonstante von 1700 N m entspricht hierbei in etwa einer Schwingung bei 2050 cm^{-1} .

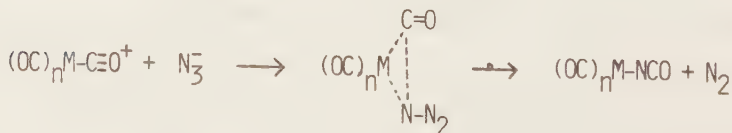
Da in den Isonitrilkomplexen 2 die höchsten Streckschwingungen von Carbonylliganden rund 100 cm^{-1} über diesem Richtwert liegen, konnte a priori vermutet werden, daß nucleophile Additionen an Carbonylliganden erfolgen sollten. Außerdem ist zu erwarten, daß bei den gebildeten Komplexen die Heteroliganden in cis - Stellung zueinander stehen, denn diese hoch liegenden Carbonylbanden resultieren aus den Schwingungen der zum Isonitrilliganden cis - ständigen Kohlenmonoxidliganden ⁵⁵⁾.

2.1. Reaktionen mit Azidionen

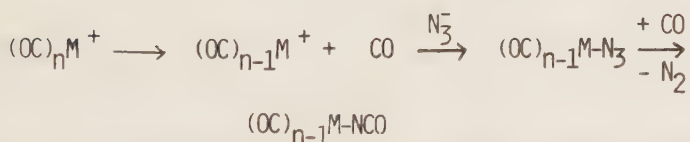
2.1.0. Einführung

Die Bildung von Isocyanatkomplexen durch nucleophile Addition von Azidionen an Kohlenmonoxidliganden wurde schon mehrfach beobachtet. Für den mechanistischen Ablauf dieser Reaktion kamen die folgenden zwei Möglichkeiten in Betracht:

- (a) direkter nucleophiler Angriff eines Azidions am Kohlenstoffatom unter anschließender Stickstoffabspaltung und Umlagerung zum stabilen Isocyanatkomplex (analog dem Säureazidabbau nach Curtius).



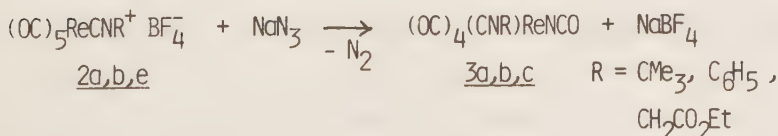
(b) die Dissoziation eines Kohlenmonoxidliganden mit nachfolgender Addition eines Azidions an die Koordinationslücke des Metallcarbonylfragments.



Kinetische Untersuchungen zeigen, daß die Reaktion nach einem S_2N -Mechanismus gemäß (a) verläuft ⁵⁶⁾.

2.1.1. Darstellung

Bei der Umsetzung von 2a, 2c und 2e mit Natriumazid in einem Aceton / Wasser - Gemisch tritt augenblicklich Gasentwicklung ein. Nach einer rund 15 - minütigen Reaktionszeit können die Isocyanatkomplexe 3a, 3b und 3c als farblose, luft- und feuchtigkeitsstabile Komplexe isoliert werden.



2.1.2. IR - Spektren

Die Anzahl der Carbonylbanden in den Spektren von 3a,b,c beweist die cis - Struktur dieser Komplexe. Der Angriff des Azidions erfolgte, wie erwartet, an einem zum Heteroliganden cis - ständigen

Kohlermonoxidliganden (vgl. 2.0.). Da es sich bei 3 um Neutralkomplexe handelt, sind die Carbonylbanden der Verbindungen gegenüber den Edukten zu tieferen Wellenzahlen verschoben. Das Metallatom ist elektronenreicher und kann damit die Rückbindung in antibindende CO - Orbitale verstärken.

Die asymmetrische Streckschwingung des Isocyanatliganden erscheint als sehr intensive Bande jeweils bei rund 2250 cm^{-1} . Unkoordiniertes BF_4^- ist natürlich nicht mehr zu beobachten.

Tab. 4: Charakteristische Absorptionen von (in cm^{-1}) von 3
(in CH_2Cl_2)

Verbindung	$\tilde{\nu}$ (CO)			$\tilde{\nu}$ (CN)	$\tilde{\nu}$ (NCO)	Sonst.
3a	2108s	2017vs	1955s	2205m	2254m	
3b	2107s	2017vs	1949s	2197m	2250m	
3c	2115s	2025vs	1965s	2225m	2255m	1752m (C=O)

2.1.3. NMR - Spektren

Durch die Reaktion zu Neutralkomplexen tritt keine signifikante Verschiebung von Protonenresonanzen in den Verbindungen 3 gegenüber den Ausgangsverbindungen 2 auf.

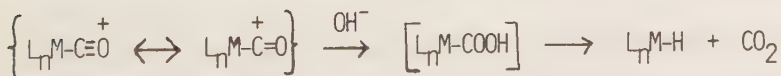
Tab. 5: $^1\text{H-NMR}$ -Daten (δ in ppm) von **3** in CD_2Cl_2
(Lösungsmittel als interner Standard)

Verbindung					
3a	1.66(s)	CMe_3			
3b	7.66(m)	Ph			
3c	1.35(t)	CH_3	4.35(q)	CH_2	4.65(s) CH_2

2.2. Reaktion mit Hydroxidionen

2.2.0. Einführung

Die Reaktion von Hydroxidionen mit Metallcarbonylen wurde erstmals von Hieber et al. näher untersucht ⁵⁷⁾. Kruck konnte zeigen, daß sich hierbei das Nucleophil an einen Carbonylliganden unter Ausbildung einer instabilen Zwischenstufe addiert ⁵⁸⁾. Dieses intermediäre Produkt, ein Hydroxycarbonylkomplex, decarboxyliert anschließend zum entsprechenden Hydridokomplex:

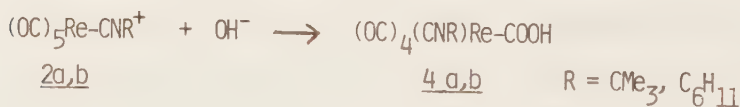


Hydroxycarbonylkomplexe werden als Zwischenstufen in einer Reihe wichtiger technischer Prozesse diskutiert. So könnte beispielsweise

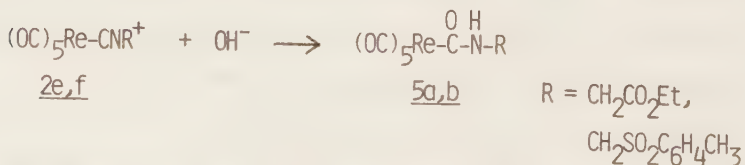
die WGS, die große Bedeutung bei der Synthesegaserzeugung besitzt, über die intermediäre Bildung von Hydroxycarbonylkomplexen ablaufen⁵⁹⁾. In den letzten 20 Jahren wurden eine Reihe stabiler Hydroxycarbonylkomplexe dargestellt, womit ein Beweis für das Auftreten dieses Verbindungstyps in der als Basenreaktion bezeichneten Umsetzung von Metallcarbonylen mit Hydroxidionen erbracht wurde⁶⁰⁾.

2.2.1. Darstellung

Bei der Reaktion von 2a,b mit äquimolaren Mengen wässriger Natronlauge konnten die bei Raumtemperatur stabilen Hydroxycarbonylkomplexe 4a,b,c erhalten werden:



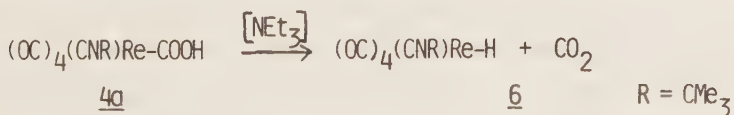
Setzt man 2e und 2f mit Hydroxidionen um, erhält man jedoch die neutralen Pentacarbonylkomplexe 5a,b:



Dieses, im Vergleich zu 2a,b unterschiedliche Reaktionsverhalten findet seine Erklärung in der schon öfter beobachteten Aktivierung eines Isonitrilkohlenstoffatoms durch elektronenziehende Substituenten⁶¹⁾, im obigen Fall durch die Ester- bzw. durch die

Tosylgruppe. Bei den Komplexen 5 handelt es sich um - den organischen Säureamiden analogen - Carbamoylkomplexe.

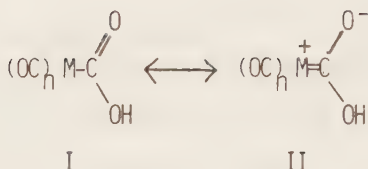
Wird 4a in Ether mit Triethylamin versetzt, so entsteht eine gelbe Lösung, aus der eine hellgelbe, feuchtigkeits- und temperaturempfindliche Verbindung 6 isoliert werden kann. Die spektroskopischen Daten beweisen, daß es sich hierbei um einen Hydridokomplex handelt, der in einer baseninduzierten Decarboxylierung von 4a entsteht:



An der Luft zerfließt 6 sehr schnell zu einer zähen, gelben Masse; auf eine Elementaranalyse wurde verzichtet.

2.2.2. IR - Spektren

Auch bei den Komplexen 4 beweist die Bandenanzahl im Carbonylbereich die cis - Anordnung der Heteroliganden, sowie die zu tieferen Wellenzahlen verschobenen Carbonylbanden das Vorliegen von Neutralkomplexen. Für Hydroxycarbonylkomplexe typisch ist ferner das Auftreten einer Bande bei rund 1580 cm^{-1} , die einer >C=O - Streckschwingung zuzuordnen ist ⁶²⁾. Daß diese Bande um ca. 100 cm^{-1} tiefer liegt als bei organischen Säuren, deutet auf eine starke Rückbindung vom Metallatom zur Hydroxycarbonylgruppe hin, wie sie in der Resonanzformel II zum Ausdruck kommt:



Die der Valenzschwingung der Hydroxylgruppe entsprechende Absorption erscheint mit geringer Intensität bei etwa 2670 cm^{-1} . Deren niedrige Lage zeigt die intermolekulare Assoziation der Komplexmoleküle über Wasserstoffbrücken an ⁶³⁾.

5a und 5b zeigen ein für neutrale Pentacarbonyle charakteristisches Bandenmuster. Wie zu erwarten, ist die Isonitrilbande verschwunden; statt dessen tritt bei rund 1560 cm^{-1} eine neue Bande auf, die einer gekoppelten >C=O , >C=N - Streckschwingung entspricht ⁶⁴⁾. Eine breite Bande im Resonanzbereich von Aminstreckschwingungen beweist das Vorhandensein einer NH - Gruppierung.

Im Spektrum von 6 ist weder eine >C=O -, noch eine OH - Resonanz zu erkennen, was in Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur liegt. Das Aufspaltungsmuster eines Tetracarbonyls bleibt ebenso erhalten wie die Isonitrilbande. Werden von 6 in kurzen Abständen IR - Spektren angefertigt, so zeigen diese eine immer stärker anwachsende Wasserabsorption bei ungefähr 3500 cm^{-1} , sowie die allmähliche Ausbildung einer Bande bei rund 1885 cm^{-1} . Letztere deutet auf das Entstehen eines Tricarbonylkomplices hin.

Die Isonitrilresonanz in den Komplexen 4 und 6 ist gegenüber den kationischen Ausgangsverbindungen um etwa 20 cm^{-1} zu tieferen Wellenzahlen verschoben.

Tab. 6: Charakteristische IR-Absorptionen (in cm^{-1}) von 4,5 und 6 (in CH_2Cl_2)

Verbindung	$\tilde{\nu}$ (CO)			$\tilde{\nu}$ (CN)	Sonstige a)
4a	2095m	2000vs	1980s	2211m	1589m C=O 2650vw OH
4b	2090m	2000vs	1985s	2201m	1586m C=O 2668vw OH
5a	2140w	2070w	2027vs		1555m C=O 1750m Ester 3335m NH
5b	2142m	2072m	2030vs		1575m C=O 3360m NH
6 a)	2070w	1997m	1985s	2170m	
	1969m				

a) in Nujol

2.2.3. NMR - Spektren

Protonenresonanzen von Hydroxycarbonylkomplexen treten, in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel, i.a. zwischen 8 ppm und 10 ppm auf⁶⁵⁾. Für die Verbindungen 4 konnten jedoch keine entsprechenden Signale gefunden werden. Dies dürfte auf

Austauschprozesse mit dem verwendeten Lösungsmittel zurückzuführen sein ⁶⁶⁾. 5a und 5b zeigen bei 6 ppm eine NH - Resonanz. Bei 5b ist eine Kopplung des Aminprotons über das Stickstoffatom mit der benachbarten Methyleneinheit zu beobachten.

Ein gegenüber TMS hochfeldverschobenes Resonanzsignal bei - 6 ppm beweist die hydridische Natur des Komplexes 6 ⁶⁷⁾.

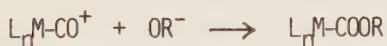
Tab. 7: ¹H-NMR-Daten (δ in ppm) von 4,5 und 6 in CD₂Cl₂
(Lösungsmittel als interner Standard)

Verbindung	CMe ₃	α -CH	β -CH	γ -CH	Sonstige
4a	1.55(s)				
4b		4.21(br)	1.75(m)	1.56(m)	
5a		3.94(d)			5.78(br) NH 1.54(t) CH ₃ 4.16(q) CH ₂
5b		4.69(d)			6.42(t) NH 2.41(s) CH ₂ 7.79(dd) Ph
6	1.59(s)				-5.69(s) H

2.3. Reaktionen mit Alkoholationen und mit Alkohol

2.3.0. Einführung

In einer, der Hieber - Basen - Reaktion analogen Umsetzung mit Hydroxidionen, reagieren Carbonylkomplexe auch mit Alkoholationen. Es findet jedoch keine Decarboxylierung statt, sondern die Reaktion bleibt auf der ersten Stufe, der Bildung eines Alkoxy-carbonylkomplexes, stehen:



Für diese Reaktivität kationischer Carbonylkomplexe ist eine Reihe von Beispielen bekannt ⁶⁸⁾.

Die Veresterung von Hydroxycarbonylkomplexen ⁶⁶⁾, sowie die Alkoholyse von Carbonylkomplexen ⁷⁵⁾ stellen weitere Methoden zur Synthese von Alkoxy-carbonylkomplexen dar:



2.3.1. Darstellung

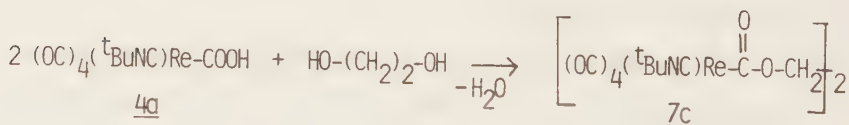
Die Umsetzung von 2a mit Alkoholationen RO^- führt zu den Alkoxy-carbonylkomplexen 7a,b:



Der nucleophile Angriff erfolgt also an einem Carbonylliganden. Die Komplexe 7a,b sind auch durch die Veresterung des Hydroxycarbonylkompleses 4a mit dem entsprechenden Alkohol zugänglich.

Die farblosen Produkte sind hydrolyseempfindlich; bereits nach kurzer Zeit kann IR - spektroskopisch die Bildung des Hydroxycarbonylkompleses 4a nachgewiesen werden.

Rührt man 4a drei Tage in Ethylenglycol, so bildet sich der verbrückte Dialkoxycarbonylkomples 7c :



7c zeigt eine weitaus größere Stabilität als die Monoalkoxycarbonylkomples 7a,b.

2.3.2. IR - Spektren

Die Bandenzahl im Carbonylbereich der Verbindungen 7 beweist deren c_s - Symmetrie, also die cis - Anordnung der Heteroliganden. Wie bei den bereits beschriebenen Neutralkomplexen sind die Carbonyl- und Isonitrilbanden gegenüber denen der Edukte zu tieferen Wellenzahlen verschoben.

Bei 1620 cm^{-1} ist die Bande der Carboxylstreckschwingung zu sehen; sie liegt um 80 cm^{-1} tiefer als bei vergleichbaren organischen Estern.⁶⁹⁾ Wie bei den Hydroxycarbonylkomplexen 4 ist dies ein Hinweis auf eine starke Rückbindung vom Metall- zum Carboxylkohlenstoffatom hin. Mit anderen Worten: das Metall ist ein stärkerer Donor als ein Alkylrest. Das Fehlen einer breiten OH - Bande im IR - Spektrum von 7c ist ein Beweis, daß ein verbrückter Komplex vorliegt, also beide alkoholischen Gruppen verestert sind.

Tab. 8: Charakteristische IR-Absorptionen (in cm^{-1}) von 7

Verbindung	$\tilde{\nu}$ (CO)			$\tilde{\nu}$ (CN)	Sonstige
7a	2089s	1997vs	1968vs	2194m	1614m Ester a)
	1955sh				
7b	2092s	2000vs	1969vs	2205m	1615m Ester a)
	1959sh				
7c	2096s	2004vs	1970s	2195m	1625m Ester b)

a) Nujol b) CH_2Cl_2

2.3.2. NMR - Spektren

Die ^1H - Spektren der Komplexe 7 zeigen keine Besonderheiten. Die Lage der Esterresonanzen ist mit denen organischer Ester vergleichbar⁶⁹⁾. Das Auftreten eines einzigen Signals für die Esterprotonen von Verbindung 7c beweist deren Äquivalenz und damit das Vorliegen

eines verbrückten Systems.

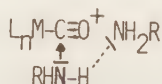
Tab. 9: $^1\text{H-NMR}$ -Daten (δ in ppm) von Z in CD_2Cl_2
(Lösungsmittel als interner Standard)

Verbindung	CMe_3	$\alpha\text{-CH}_2$	$\beta\text{-CH}_2$
7a	1.54(s)	3.41(s)	
7b	1.54(s)	3.92(q)	1.18(t)
7c	1.55 (s)	4.04 (s)	

2.4. Reaktionen mit Aminen

2.4.0. Einführung

Die Reaktion kationischer Carbonylkomplexe mit Ammoniak und Aminen führt zu - den organischen Säureamiden analogen - Carbamoylkomplexen ⁷⁰⁾. Nach Untersuchungen von Angelici et al. fungiert hierbei das Amin nicht nur als Nucleophil, sondern auch als eine, die Reaktion unterstützende Hilfsbase ⁷¹⁾ :



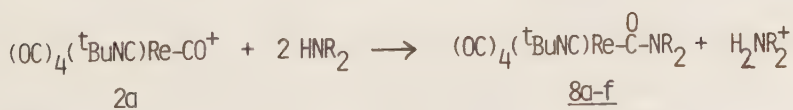
Die durchgeführten, kinetischen Untersuchungen zeigen, daß die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion von folgenden Faktoren abhängt:

- a) Der nucleophile Angriff erfolgt umso leichter, je größer das Zentralatom ist.
- b) Sterisch anspruchsvolle Liganden am Metallatom erschweren eine Addition ebenso wie sterisch anspruchsvolle Amine.

Selbstverständlich müssen zusätzlich die Carbonylliganden eine ausreichende Elektrophilie gegenüber dem Amin besitzen.

2.4.1. Darstellung

Die Umsetzung des Komplexes 2a mit primären, sekundären und bifunktionellen Aminen führt zu den Carbamoylkomplexen 8a-f:



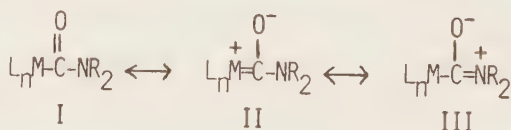
$\left[\text{Re}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{N}-\text{CH}_2^- \right]_2$	8a	$\text{Re}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	8d
$\left[\text{Re}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{N}-(\text{CH}_2)_3^- \right]_2$	8b	$\text{Re}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \end{array}$	8e
$\text{Re}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{N}-\text{CH}_2 \text{ Ph}$	8c	$\left[\text{Re}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \end{array} \right]_2$	8f

Im Falle der bifunktionellen Amine Ethylendiamin und Hexa-1,6-diamin konnten verbrückte Carbamoylkomplexe isoliert werden, deren erste Vertreter erst kürzlich beschrieben wurden ⁷²⁾. Bei der Umsetzung des bifunktionellen 3-Hydroxypropylamins mit 2a wurde ebenfalls ein Carbamoylkomplex erhalten, und nicht - wie prinzipiell möglich - der esteranaloge Komplex. Die Aminogruppe ist also, wie zu erwarten, stärker nucleophil als die Alkoholfunktion.

2.4.2. IR - Spektren

Das Bandenmuster der Komplexe 8 zeigt, daß die Heteroliganden in cis - Stellung zueinander stehen. Die Isonitrilbanden sind gegenüber den Ausgangsverbindungen zwar bathochrom verschoben, liegen aber immer noch höher als in den freien Isonitrilen.

Infolge der Rückbindung vom Metall ist die Carbamoylschwingung im Vergleich zu organischen Amiden um ca. 100 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben:



Dem Metallatom kommt also eine nicht unbedeutende Donorfunktion zu, wie sie durch die Resonanzstruktur II zum Ausdruck kommt ⁷³⁾.

Sekundäre Amine sind stärkere Donoren als primäre. Deshalb liegt bei den Komplexen 6e,f die Carbamoylschwingung im Vergleich zu den Verbindungen 6a-d bei tieferen Wellenzahlen. Dies entspricht einer größeren Gewichtung der Grenzstruktur III. Eine bisweilen beobachtete

Aufspaltung der Carbonylbande $\geq C=O$ ist auf eine Kopplung mit eben dieser $\geq C=N$ - Schwingung zurückzuführen ⁷⁴⁾ .

Das Auftreten einer OH - Bande im Spektrum von Komplex 8d beweist, daß kein Esterkomplex gebildet wurde (vgl. 2.3.).

Tab. 10: Charakteristische IR-Absorptionen (in cm^{-1}) von 8
(in CH_2Cl_2)

Verbindung	$\tilde{\nu}(\text{CO})$			$\tilde{\nu}(\text{CN})$	$\tilde{\nu}(\text{CO})$ ^{a)}	$\tilde{\nu}(\text{NH})$ ^{a)}
8a	2090s	1996vs	1962s	2191m	1540m 1548m	3288m 3350w
8b	2090s	1997vs	1962s	2192m	1538m 1545m	3318m
8c	2087s	1990vs	1962s	2195m	1537m	3260m
8d	2092s 1952vs	2007vs	1987s	2197m	1518s	3343m 3210br OH
8e	2089m 1954vs	2002s	1988s	2197m	1495s	
8f	2085m 1956vs	2008vs	1985vs	2195m	1508m	

a) Nujol

2.4.3. NMR - Spektren

Die NMR - Daten können zum Teil mit ähnlichen Verbindungen verglichen werden ^{72, 75)} . 8a-c zeigen mehr oder weniger breite NH - Signale, während bei 8d keine entsprechende Resonanz zu beobachten ist.

Das der OH - Gruppe in Verbindung 8d zuzuordnende Signal liegt wahrscheinlich unter dem Multipllett bei 3,5 ppm ⁷²⁾ .

Ein Singulettsignal für die Ethylenbrücke bei dem Komplex 8f beweist wie bei 7c , daß zwei metallische Zentren über eine symmetrische Brücke miteinander verknüpft sind.

Tab. 11: ¹H-NMR-Daten (δ in ppm) von 8 in CD₂Cl₂
(Lösungsmittel als interner Standard)

Verbindung	CMe ₃	α -CH	β -CH	γ -CH	NH	Sonstige
8a	1.57(s)	3.24(t)				
8b	1.57(s)	3.16(t)	1.42(m)	1.15(m)	5.99(br)	
8c	1.50(s)	4.38(d)				7.29(m) Ph
8d	1.56(s)	3.47(m)	1.50(m)	3.47(m)	5.54(br)	
8e	1.56(s)	3.24(t)	1.84(m)			
8f	1.54(s)	3.33				

3. Kationische Pentacarbonylphosphanrhenium-(tetrafluoroborat)komplexe

3.0. Einführung

Übergangsmetalle besitzen gegenüber dreibindigem Phosphor eine große Affinität. Entsprechend intensiv ist das Gebiet der Organophosphorverbindungen und deren Verwendung als Komplexliganden erforscht ⁷⁶⁾.

In vielen industriellen Prozessen werden Phosphankomplexe als homogene Katalysatoren eingesetzt (z.B. Olefinhydrierung ⁷⁷⁾, Asymmetrische Hydrierung ⁷⁸⁾, Hydroformylierung ⁷⁹⁾).

Phosphanverbindungen sind in ihrer Eigenschaft als Komplexliganden sowohl σ - Donoren als auch π - Akzeptoren ⁸⁰⁾. Letztere Eigenschaft ist dabei stark von den Substituenten am Phosphor abhängig ⁸¹⁾. Hieraus resultiert wiederum eine breite Variation in der Reaktivität. Um die elektronischen Einflüsse von Substituenten an tertiären Phosphanen und Phosphiten zu untersuchen, wurden $(OC)_3Ni-L$ - Komplexe IR - spektroskopisch vermessen ⁸²⁾. Auf Grund der Bandenlage der höchsten CO - Valenzschwingung konnte eine spektroskopische Reihe für das σ - Donor-/ π - Akzeptorvermögen der Phosphorverbindungen aufgestellt werden ⁸³⁾ :



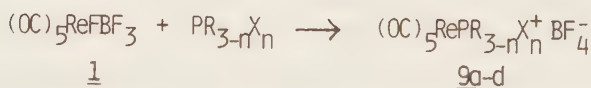
Je geringer die π - Akzeptorfähigkeit des Phosphorliganden ausgeprägt ist, desto stärker ist die Rückbindung vom Metallatom zum trans -

ständigen Carbonylliganden und umso mehr erscheint die zugehörige Streckschwingung zu tieferen Wellenzahlen verschoben.

Im folgenden werden die Darstellung und die spektroskopischen Eigenschaften einiger kationischer Carbonylkomplexe mit funktionalisierten Phosphorliganden beschrieben.

3.1. Darstellung

$(OC)_5 ReBF_3$ 1 reagiert mit funktionalisierten Phosphanen und Phosphiten zu kationischen, monosubstituierten Pentacarbonylkomplexen:

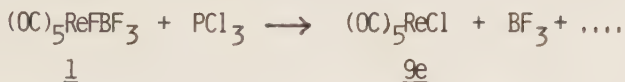


R	X	n	
Ph	Cl	1	9a
Et	Cl	1	9b
OEt	Cl	1	9c
Ph	Cl	2	9d

Während die Umsetzung zu 9a-c innerhalb einiger Minuten beendet ist, benötigt die vollständige Reaktion zu 9d etwa drei Tage. Dies ist auf die im Vergleich zu den anderen Phosphorverbindungen geringere Nucleophilie von $PPhCl_2$ zurückzuführen. Durch die Komplexierung wird die Reaktivität der eingesetzten Phosphane herabgesetzt; die Verbindungen 9a-d sind auch an feuchter Luft

längere Zeit stabil.

Die Umsetzung von 1 mit PCl_3 liefert den Chlorokomplex 9e, der auch via Massenspektrum identifiziert wurde:



Das bei der Reaktion freigesetzte BF_3 wurde IR - spektroskopisch in der Gasphase nachgewiesen. Ein phosphorhaltiges Nebenprodukt konnte nicht gefunden werden.

3.2. IR - Spektren

Entsprechend ihrer Molekülsymmetrie c_{4v} zeigen die Komplexe 9a-d das für monosubstituierte Pentacarbonyle mit oktaedrisch angeordneten Liganden typische Bandenmuster mit drei Carbonylbanden. Die A_1 -Bande im Spektrum dieser Komplexe, die den symmetrischen Streckschwingungen der zum Phosphorliganden cis - ständigen Carbonylgruppen entspringt, erscheint bei nahezu gleichen Wellenzahlen. Die Phosphorliganden besitzen also vergleichbare σ - Donoreigenschaften⁸⁰⁾. Andererseits zeigt die hohe Lage der $A_1^{(1)}$ -Bande im Spektrum von Komplex 9d, daß der Dichlorophenylphosphanligand den stärksten Transeffekt durch π - Rückbindung ausübt.

Bis auf Verbindung 9c kann die P-Cl - Schwingung - sie tritt bei rund 470 cm^{-1} auf - beobachtet werden. Die Daten des bekannten Komplexes 9e stimmen gut mit der Literatur überein⁸⁴⁾.

Tab. 12: Charakteristische IR-Absorptionen (in cm^{-1}) von 9
(in CH_2Cl_2)

Verbindung	$\tilde{\nu}$ (CO)					$\tilde{\nu}$ (PCl)
9a	2162w	2152w	2092sh	2054vs		465m
9b	2161w	2152w	2090m	2050vs	2040sh	490m
9c	2165m	2150w	2085sh	2050vs	1985m	
9d	2162m		2100m	2054vs		460m
9e	2150w	2065s	2035vs	1970vs	1955vs	a)

a) in Nujol

3.3. NMR - Spektren

Die NMR - Spektren der Komplexe 9a-d bestätigen deren Konstitution. Durch Kopplung mit dem Phosphorkern werden die Protonensignale bei 9b zusätzlich in Dupletts aufgespalten. Bei Verbindung 9c koppeln nur noch die dem Sauerstoffatom benachbarten Methylenprotonen mit dem Phosphoratom.

Durch die Komplexierung werden in allen Fällen die ^{31}P - Resonanzen der Liganden gegenüber denen der freien Verbindungen hochfeldverschoben. Der Phosphorkern wird also durch das Metallatom abgeschirmt ⁸⁵⁾.

Von 9d konnte kein ^{31}P - Spektrum erhalten werden, da die Löslichkeit in unpolaren Solventien gering ist, in polaren Lösungsmitteln jedoch sehr schnell Zersetzung auftritt.

Tab. 13a ^1H - NMR - Daten (δ in ppm) von 9 in CD_2Cl_2
(Lösungsmittel als interner Standard)

Verbindung	Ph	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2$
9a	7,8-7,5(m)		
9b		1,30(t) 1,53(t)	2,98(dq)
9c		1,34(t)	4,43(q)
9d	7,9-7,6(m)		

Tab. 13b ^{31}P - NMR - Daten (δ in ppm) von 9 in CH_2Cl_2
(H_3PO_4 als externer Standard)

Verbindung	
9a	71 (br)
9b	98 (br)
9c	116 (br)

4. Reaktionen der Phosphankomplexe 9 mit Nucleophilen

4.0. Einführung

Schützenberger beschrieb 1872 erstmals die Reaktion eines Nucleophils an einer P-Cl - Bindung eines koordinierten Phosphanliganden ⁸⁶⁾, In den folgenden Jahrzehnten wurden nur wenige Untersuchungen an vergleichbaren Systemen unternommen ⁸⁷⁾, Erst in den fünfziger

Jahren begann eine systematische Erforschung der nucleophilen Substitution an halogenierten Phosphorliganden. Ein 1973 erschienener Review von Kraihanzel liefert hierzu einen Überblick ⁸⁸⁾.

Wie bereits angedeutet, nimmt die Reaktivität halogenierter Phosphane durch Koordination an ein Metallzentrum ab. Hierfür sind zwei Effekte verantwortlich ⁸⁹⁾ :

- (1) Durch $d_{\pi} - d_{\pi}$ Rückbindung vom Metallatom zum Phosphoratom wird dessen elektrophiler Charakter verringert.
- (2) Das sterisch anspruchsvolle Metallfragment erschwert einen nucleophilen Angriff am Phosphoratom.

Dennoch ist an einer Vielzahl von Beispielen die hohe Reaktivität der P-Hal - Bindung bei koordinierten Phosphorliganden dokumentiert ⁹⁰⁾.

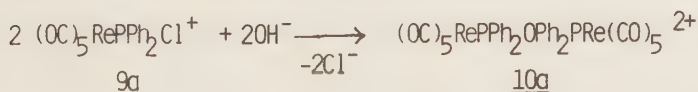
So konnte z.B. durch Hydrolyse von koordiniertem PCl_3 die tautomere Form $P(OH)_3$ der Phosphorigen Säure am $Cr(CO)_5$ - Fragment stabilisiert werden ⁹¹⁾.

Es war nun von Interesse, zu untersuchen, ob bei den Verbindungen 9a-d nucleophile Reaktionen - wie im Falle der Isonitrilkomplexe 2 - bevorzugt an einem Carbonylliganden unter Bildung neutraler Tetracarbonylkomplexe stattfinden, oder ob durch die Chlorsubstituenten das Phosphoratom so stark aktiviert wird, daß dort eine Substitutionsreaktion unter Bildung kationischer Pentacarbonylkomplexe eintritt.

4.1. Reaktionen mit Hydroxydionen

4.1.1. Darstellung

Die Umsetzung von 9a mit Hydroxydionen liefert den dimeren Tetraphenyldiphosphoxandecacarbonyldirhenium(I)komplex 10a :



Dieser Phosphorligand ist in freier Form nicht stabil; er lagert sich in einer Michaelis - Arbusow - Reaktion um ⁹²⁾. Bisher sind nur wenige Beispiele stabiler Diphosphoxanderivate bekannt. Sie werden durch stark elektronenziehende Reste stabilisiert ⁹³⁾. Durch die Koordination an ein metallisches Zentrum wird die Basizität des Phosphoratoms so stark erniedrigt, daß eine Umlagerung nicht mehr eintreten kann ⁹⁴⁾.

Die dimere Struktur von 10a konnte durch eine Molmassenbestimmung belegt werden.

Wird 9b mit einer äquimolaren Menge wässriger Natronlauge zur Reaktion gebracht, so bildet sich der stabile Diethylhydroxyphosphankomplex 10b :



Auch diese Phosphorverbindung ist im freien Zustand nicht beständig.

4.1.2. IR - Spektren

Die Spektren von 10a,b,d sind charakteristisch für kationische Penta-carbonylkomplexe. Gegenüber den Ausgangskomplexen ist die der P-Cl - Schwingung zugehörige Bande - wie zu erwarten - nicht mehr sichtbar. Die asymmetrische P-O-P - Streckschwingung bei Verbindung 10a erscheint als breite Bande bei etwa 850 cm^{-1} ⁹⁸⁾.

Das Vorliegen einer freien OH - Gruppe im Komplex 10b wird durch eine Bande bei 3200 cm^{-1} bewiesen. Deren vergleichsweise tiefe Lage zeigt die Existenz starker Wasserstoffbrückenbindungen an ⁹⁹⁾.

Die Verbindung 10d zeigt gegenüber dem Ausgangskomplex eine zu tieferen Wellenzahlen verschobene ν_{CO} E- Bande, wie es charakteristisch für nicht geladene Komplexe ist (vgl. 5a,b). Eine ν_{OH} - Bande kann jedoch - vermutlich wegen Wasserstoffbrückenbindungen - nicht beobachtet werden.

Tab. 14: Charakteristische IR-Absorptionen (in cm^{-1}) von 10
(in CHCl_3)

Verbindung	$\tilde{\nu}(\text{CO})$				$\tilde{\nu}(\text{OH})$
10a	2155m	2092m	2035vs	1987m	
10b	2152m	2092m	2036vs		3200m
10d	2150m	2085m	2040sh	2010vs,	^{a)}

a) in Nujol

4.1.3. NMR - Spektren

Das ^1H -NMR Spektrum von 10b zeigt bei etwa 6 ppm ein breites Signal, das der OH - Gruppe entspricht.

Die für den Komplex 10d vorgeschlagene Struktur mit Wasserstoffbrückenbindungen wird durch ein breites Signal bei 10 ppm gestützt.

Die Phosphorresonanzen der Verbindungen 10 sind gegenüber den Ausgangskomplexen nur geringfügig verschoben; das Phosphoratam wird durch das Sauerstoffatom also vergleichbar stark entschirmt wie durch das Chloratom ⁹⁷⁾.

Tab. 15a: ^1H -NMR-Daten (δ in ppm) von 10 in CD_2Cl_2
(Lösungsmittel als interner Standard)

Verbindung	Ph	- CH ₃	- CH ₂	- OH
10a	7,5-7,6(m)			
10b		1.19(t)	1.39(t)	2.49(m)
10d	7,3-7,7(m)			6,0(br) ^{a)}
				10,5(br)

a) in Aceton

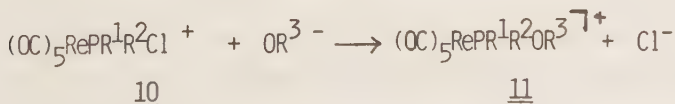
Tab. 15b: ^{31}P -NMR-Daten (δ in ppm) von 10 in CH_2Cl_2
(H_3PO_4 als externer Standard)

Verbindung	
10a	63 (br)
10b	90 (br)
10d	69 (br)

4.2. Reaktionen mit Alkoholaten und Alkoholen

4.2.1. Darstellung

Die Alkoholyse von P-Hal - Bindungen ist eine bereits viel untersuchte Reaktion ¹⁰⁰⁾. Es zeigte sich eine Abstufung bezüglich der Reaktivität in Abhängigkeit des gebundenen Halogens. So ist die P-Cl - Bindung reaktiver als eine P-F - Bindung ¹⁰¹⁾. Die Substitution der Chloratome in den Verbindungen 10 durch Methanolat- und Ethanolatgruppen führte zu folgenden substituierten Alkoxydialkylphosphankomplexen:



R ¹	R ²	R ³	
Ph	Ph	Me	11a
Ph	Ph	Et	11b
Ph	Cl	Me	11c
Ph	Cl	Et	11d
OEt	OEt	Me	11e
OEt	OEt	Et	11f

Reiff et al. zeigten, daß im Falle einer Zweifachsubstitution das im ersten Schritt gebildete monosubstituierte Produkt noch schneller reagiert als das Edukt. Die Zwischenstufe konnte deshalb nicht gefaßt werden ¹⁰²⁾.

Die Komplexe 11 konnten auch durch mehrstündiges Rückflußkochen der Verbindungen 10 in dem entsprechenden Alkohol erhalten werden.

Bei keiner Reaktion wurde die Spaltung einer Metall-Phosphor-Bindung beobachtet. Trotz der Reaktivität der P-Cl - Bindung erfolgt die Substitution am komplexierten Phosphorliganden langsamer als am freien Liganden, was auf die durch die Rückbindung vom Metall verringerte Elektrophilie des Phosphoratoms zurückzuführen ist.

4.2.2. IR - Spektren

Durch die Reaktion am Phosphorliganden wird das Bandenmuster im Carbonylbereich praktisch nicht verändert. Wie im Falle der nucleophilen Substitution durch Hydroxidionen ist keine P-Cl - Schwingung mehr in den IR - Spektren von 11 zu beobachten. Die

P-Aryl-Schwingung tritt als Bande mit mittlerer Intensität bei 1430 cm^{-1} auf. Andererseits kann keine P-O-C - Schwingung - sie sollte im Bereich um etwa 1130 cm^{-1} auftreten - eindeutig identifiziert werden.

Tab. 16: Charakteristische IR-Absorptionen (in cm^{-1}) von 11
(in CHCl_3)

Verbindung	$\tilde{\nu} (\text{CO})$			
11a	2161m	2102m	2047vs	
11b	2160m	2100m	2047vs	
11c	2163s	2103m	2080sh	2051vs
11d	2160m	2100m	2085m	2044vs
11e	2165m	2102m	2082sh	2047vs
11f	2164m	2102m	2080sh	2051vs

4.2.3. NMR - Spektren

Die dem Sauerstoffatom unmittelbar benachbarten Methylen- bzw. Methylprotonen koppeln über drei Bindungen mit dem Phosphoratom. Auffällig ist hierbei, daß diese Protonen stärker koppeln als Protonen von unmittelbar am Phosphor gebundenen Methyl- oder Methyleinheiten¹⁰³⁾.

Ein Vergleich der Signalverschiebungen dieser zum Sauerstoff α -ständigen Protonen bei den Verbindungen 11 zeigt den abschirmenden Effekt von Phenylgruppen durch π -Elektronen. Je mehr Phenylgruppen

am Phosphor gebunden sind, desto größer ist der Hochfeldshift für diese Protonenresonanzen.

Die Quintettstruktur der Methylenprotonen bei den Ethylphosphitkomplexen rührt von den sehr ähnlichen Kopplungskonstanten $^3J_{POCH}$ und $^3J_{PCCH}$ her.

Durch die Chlorsubstitution erfahren die Phosphorresonanzen nur eine leichte Verschiebung (vgl. 4.1.2.) gegenüber den Ausgangsverbindungen, was auf eine vergleichbare Elektronegativität des Sauerstoffs und des Chlors zurückzuführen ist ¹⁰⁵).

Im Vergleich zum freien Liganden sind die Phosphorsignale in den Komplexen 11 stärker abgeschirmt, wie ein relativer Hochfeldshift von durchschnittlich 40 - 50 ppm zeigt. Die $^3J_{P-H}$ - Kopplungskonstanten liegen in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten ¹⁰⁴).

Tab. 17a: 1H -NMR-Daten (δ in ppm) von 11 in CD_2Cl_2
(Lösungsmittel als interner Standard)

Verbindung	Ph	$-OCH_3/-OCH_2$	$-CH_3$	$-OCH_3$
11a	7,5-7,8(m)	3,49(d)		
11b	7,6-7,8(m)	3,71(qui)	1,27(t)	
11c	7,7-7,9(m)	4,17(d)		
11d	7,9-7,7(m)	4,32(qui)	1,50(t)	
11e		4,43(qui)	1,45(t)	4,02(d)
11f		4,25(qui)	1,45(t)	

Tab. 17b: ^{31}P -NMR-Daten (δ in ppm) von 11 in CH_2Cl_2
(H_3PO_4 als externes Lösungsmittel)

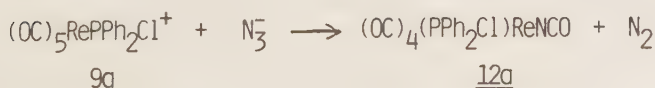
Verbindung		Verbindung	
11a	63 (br)	11d	123 (br)
11b	60 (br)	11e	96 (br)
11c	124 (br)	11f	93 (br)

4.3. Reaktion mit Azidionen

4.3.1. Darstellung

Die P-Cl - Bindung von koordinierten Chlorphosphanen zeigt gegenüber Pseudohalogeniden ausreichende Reaktivität ¹⁰⁶⁾. Die zum Halogen austausch erforderlichen Reaktionsbedingungen sind auch in diesem Fall insgesamt drastischer als bei Umsetzungen mit den nicht koordinierten Phosphanen ¹⁰⁷⁾.

Die Reaktion von 9a mit Natriumazid verlief jedoch überraschenderweise unter Gasentwicklung. Das IR - Spektrum des isolierten Produkts zeigt dann auch tatsächlich eine breite, intensive Bande, die von der asymmetrischen Streckschwingung einer Isocyanatgruppe herrührt. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Reaktionen erfolgt also keine Substitution am Phosphorliganden, sondern eine nucleophile Addition an einen Carbonylliganden:



Eine Bande mit geringer Intensität bei 2135 cm^{-1} , die der asymmetrischen Azidstreckschwingung entsprechen könnte ¹⁰⁶⁾, ist jedoch ein Hinweis, daß im geringen Ausmaß auch eine Halogensubstitution stattgefunden haben muß und als Nebenprodukt ein Azidkomplex entstanden war:



Hierfür spricht auch ein etwas zu hoher Stickstoffgehalt, den die Elementaranalyse von Komplex 12a liefert.

4.3.2. IR - Spektrum

Das IR - Spektrum von 12a zeigt sehr große Ähnlichkeit mit den neutralen Tetracarbonylisocyanatoisonitrilkomplexen 3. Die Isocyanatbande erscheint bei rund 2250 cm^{-1} als breite Bande, die, wenn die Substanz in Lösung vermessen wird, aufgespalten erscheint. Eine schwache Bande bei 2135 cm^{-1} deutet auf das Vorliegen einer N_3 -Gruppe hin.

Charakteristische IR-Absorptionen von 12a in CH_2Cl_2

Verbindung	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{OCN})$
12a	2105m 2010vs 1945vs	2250s 2220s

4.3.3. NMR - Spektrum

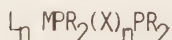
Das ^1H -Spektrum liefert keine neuen Aussagen. Es zeigt ein Multiplett im Bereich von 7.9-7.4 ppm, das den Phenylprotonen entspringt.

5. Kationische Komplexe von 1 mit zweizähligen Phosphanliganden

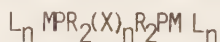
5.0. Einführung

Von zweizähligen Phosphanliganden der Form $R_2P(X)_n-PR_2$ sind folgende Koordinationsmöglichkeiten bekannt ¹⁰⁸⁾:

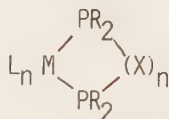
(1) Einzählig



(2) Zweizählig, verbrückend



(3) Zweizählig, chelatbildend



Weiterhin sind Komplexe mit zusätzlicher Metall-Metall-Bindung, sowie mit mehreren zweizähligen Phosphanliganden bekannt ¹⁰⁹⁾.

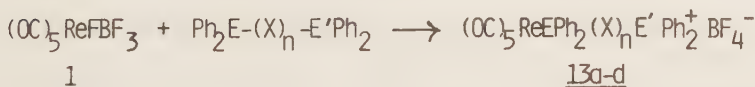
Auf welche Weise der Ligand koordiniert, hängt - abgesehen von den Reaktionsbedingungen - außerdem noch von der Kettenlänge X und den Substituenten R ab ¹¹⁰⁾.

Es wird im folgenden über die Darstellung einiger Komplexe mit zweizähligen Phosphanliganden berichtet, bei denen die Kettenlänge X variiert wird, sowie X durch eine isoelektronische Gruppe substituiert ist. Es wurde neben Bis-(diphenylphosphino-)methan, $dppm$ ¹¹²⁾ und Bis-(diphenylphosphino-)ethan, $dppe$ ^{112,113)}, auch Bis-(diphenylphosphino-)amin ¹¹¹⁾ eingesetzt, das in dem Stickstoffatom ein weiteres reaktives Zentrum besitzt. Desweiteren wurde ein Ligand

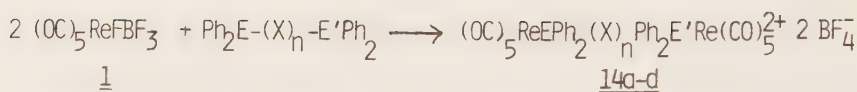
umgesetzt, bei welchem ein Phosphoratom gegen ein Arsenatom ausgetauscht ist, um so eventuelle Reaktivitätsunterschiede zu untersuchen ^{113, 114}). Von zwei Phosphankomplexen wurden Kristallstrukturanalysen durchgeführt.

5.1. Darstellung

Die Umsetzung von 1 mit zweizähligen Phosphanliganden liefert unter milden Bedingungen und meist in rascher Reaktion - je nach eingesetztem stöchiometrischen Verhältnis - die nicht verbrückten Komplexe 13a-d bzw. die verbrückten Komplexe 14a-d :



E	E'	X	n	
P	P	NH	1	13a
P	P	CH ₂	1	13b
P	As	CH ₂	2	13c
As	P	CH ₂	2	13d



E	E'	X	n	Verb.
P	P	NH	1	14a
P	P	CH ₂	1	14b
P	P	CH ₂	2	14c
P	As	CH ₂	2	14d

13a weist eine interessante Eigenschaft auf. Wie NMR - spektroskopisch eindeutig nachgewiesen werden konnte, liegt dieser Komplex in Lösung auch noch in einer tautameren Form vor, bei der das Proton an unkoordinierten Phosphoratom von 13a gebunden ist.

Der Komplex 13b konnte trotz vieler Versuche nicht völlig analysenrein erhalten werden; er fiel immer im Gemisch mit dem verbrückten 14b an. Die Ursache hierfür könnte in der hohen Nucleophilie des nicht koordinierten Phosphoratoms von 13b liegen, die eine rasche Reaktion mit einem weiteren Molekül 1 zur Folge hat ¹¹⁵⁾.

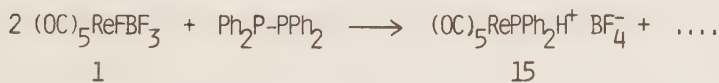
Die Reaktion von 1 mit einem Moläquivalent Diphenylarsindiphenylphosphormethan, dadpm, führt - wie das P-NMR-Spektrum zeigt - zu einem Gemisch von zwei Komplexen, in welchen sowohl das Phosphor- als auch das Arsenatom als Donor fungiert.

Ein stabiler Komplex von 1 und einzähnig koordiniertem dppe konnte nicht erhalten werden.

Die Verbindung 14a enthält Diethylether im Kristall, wie dessen spektroskopische Daten beweisen.

Aufschlußreich ist ein Vergleich der spektroskopischen Daten von 10a , 14a und 14b , da dort das Kettenglied X der isoelektronischen Reihe O, NH, CH₂ entspricht (vgl. 5.3.).

Bei der Umsetzung von 1 mit Tetraphenyldiphosphan¹¹⁶⁾ tritt eine Spaltung der P-P - Bindung ein; als Reaktionsprodukt konnte (OC)₅RePPh₂H⁺ BF₄⁻ 15 nachgewiesen werden.



Das Proton muß aus dem Lösungsmittel stammen; weitere Produkte konnten nicht gefunden werden.

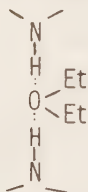
5.2. IR - Spektren

Wie die Molekülsymmetrie c_{4v} erwarten läßt, tritt in den Spektren der Komplexe 13 und 14 im Carbonylbereich ein Bandenmuster mit 4 Absorptionen auf. Im Vergleich zu den Phosphankomplexen 9 ist bei diesen Komplexen die A₁⁽¹⁾ -Bande zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die nicht funktionalisierten Phosphanliganden sind schwächere π - Akzeptoren als die halogensubstituierten Phosphane¹¹⁷⁾. Damit wird der Rückbindungsanteil in die π*- Orbitale des trans-ständigen Carbonylliganden verstärkt, die CO - Bindung aber geschwächt. Die Folge ist eine langwellige Verschiebung der zugehörigen Streckschwingung.

Die Lage der Carbonylbanden bei den Komplexen 13 und 14 ist - unabhängig von X,E und E' - praktisch identisch. Auch das Spektrum von Verbindung 10a , bei der ein Sauerstoffatom das Kettenglied X darstellt, fügt sich in dieses Schema ein.

Einige Besonderheiten weisen die Spektren von 13a und 14a auf.

Die ν_{NH} - Bande ist bei Komplex 14a gegenüber dem freien Liganden¹¹⁸⁾ kaum verschoben. Andererseits beweist die breite Form dieser Bande¹¹⁹⁾ und das NMR - Spektrum das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen über Diethylether. Dieses Phänomen wurde bereits von Ellermann et al. bei anderen Komplexen mit Bis-(diphenylphosphino-)amin als Liganden nachgewiesen¹²⁰⁾;



Auch im freien Bis-(diphenylphosphin-)amin liegen NH - Brücken vor¹²¹⁾. Demgegenüber wird die NH - Valenzschwingung von Komplex 13a durch die Koordination zu höheren Wellenzahlen verschoben und ist von scharfer Kontur. Wie auch durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen wurde, läßt dies auf ein Fehlen entsprechender Wasserstoffbrücken schließen.

Tab. 18a: Charakteristische IR-Absorptionen (in cm^{-1}) von 13
(in CHCl_3)

Verbindung	$\tilde{\nu}$ (CO)	$\tilde{\nu}$ (NH) a)
13a	2151m 2085w 2044vs 1990sh	3270m
13b	2158m 2102w 2058vs 2048vs 1993m	
13c	2160m 2095m 2040vs 1993m	
13d	s. 13c	

a) in Nujol

Tab. 18b: Charakteristische IR-Absorptionen (in cm^{-1}) von 14
(in CH_2Cl_2)

Verbindung	$\tilde{\nu}$ (CO)	$\tilde{\nu}$ (NH) a)
14a	2156w 2145w 2097w 2045vs 2027sh 1985vw	3240w
14b	2157w 2105w 2059sh 2046vs 1985m	
14c	2158m 2090w 2050vs 1992sh	
14d	2157m 2095w 2047vs 1990sh	

a) in Nujol

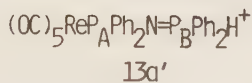
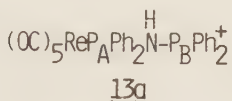
5.3. NMR - Spektren

Die Phenylresonanzen in den ^1H -NMR - Spektren der Komplexe 13 und 14 sind wenig aussagekräftig. Eine Hochfeldverschiebung von ortho-ständigen Phenylprotonen durch CO - Liganden - wie sie von Ellermann beschrieben wird - ist nur bei Verbindung 13a andeutungsweise zu erkennen ¹²²⁾.

Ist das Kettenglied X aus Methyleneinheiten aufgebaut, so erfahren deren Protonen gegenüber dem freien Liganden einen Tieffeldshift von etwa 1 ppm, falls sie dem koordinierten Heteroatom benachbart sind. Ist die Methyleneinheit zum Koordinationszentrum γ -ständig, so wird ihre Protonenresonanz nicht mehr beeinflusst. Typisch ist auch die durch die Koordination anwachsende Kopplungskonstante zwischen dem Phosphorkern und den Protonen ¹²³⁾. Dies wird beispielsweise bei Komplex 13b deutlich. Während die Kopplungskonstante zwischen den Methylenprotonen und dem unkoordinierten Phosphorkern nur etwa 2 Hertz beträgt, wächst diese auf 11 Hertz bei dem koordinierten, quarternären Phosphoratom an.

Ein entsprechendes Verhalten zeigt auch Komplex 14a. Durch die Kopplung mit den beiden äquivalenten Phosphorkernen erscheint das Aminproton als ein Triplett mit einer Kopplungskonstante von 8.5 Hz. Die große Tieffeldverschiebung dieser Aminresonanz ist ein weiterer Hinweis auf eine Entschirmung des Protons durch Wasserstoffbrücken ¹²⁴⁾. Unterstützt wird dieser Befund durch das Auftreten von für Diethylether typischen Resonanzen, die auch dann nicht verschwinden, wenn 14a mehrere Stunden am Hochvakuum bei 40° C getrocknet wird.

Ein überraschendes Spektrum liefert der Komplex 13a. In CD_2Cl_2 ist neben der zu erwartenden NH-Resonanz ein Doppelduplett zu sehen. Dieses resultiert von einer PH-Einheit, d.h. neben 13a liegt auch eine tautomere Form 13a' vor:



Das Duplett mit einer Kopplungskonstante von $J = 469 \text{ Hz}$ rührt von einer Kopplung des Protons mit P_B her; dies wird dann nochmals durch P_A zu einem Duplett mit einer Konstante $J = 5.25 \text{ Hz}$ aufgespalten. Durch ein SST - Experiment konnte bewiesen werden, daß - zumindest innerhalb der NMR-Zeitskala - keine gegenseitige Umwandlung von 13a in 13a' und umgekehrt stattfindet.

Die verbrückten Komplexe 14 liefern nur ein Signal im ^{31}P - NMR - Spektrum, wodurch deren verbrückte, symmetrische Struktur untermauert wird. Durch die Koordination erfahren die Phosphorsignale gegenüber den freien Liganden einen Tieffeldshift ¹²⁵⁾. Lediglich 14a bildet diesbezüglich eine Ausnahme, wie bereits früher beobachtet wurde ¹²⁶⁾. Etwas komplexer gestaltet sich das ^1H -gekoppelte ^{31}P - Spektrum des Komplexes 13a. Insgesamt sind 4 Resonanzen zu beobachten: ein Duplett, das durch eine $^1\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung zustande kommt. Dieses ist durch die Kopplung der beiden nicht äquivalenten Phosphoratome nochmals zu einem Duplett mit einer Kopplungskonstante von 45 Hz aufgespalten. Desweiteren erscheint ein Signal bei etwa 30 ppm , das infolge seiner breiten Form dem am Rheniumatom koordinierten Phosphoratom zuzuordnen ist ($I_{\text{Re}} = 5/2$). Ein im Vergleich zum freien

Liganden in seiner Lage nahezu unverändertes Signal resultiert schließlich aus der Resonanz des tertiären Phosphorkerns der tautomeren Form 13a. Im ^{31}P - ^1H -entkoppelten Spektrum fällt das Doppelduplett zu einem Duplett zusammen, wodurch die oben getroffene Zuordnung bestätigt wird.

Die ^{31}P -NMR - Spektren der Komplexe 13c und 13d weisen sowohl ein gegenüber dem freien Liganden tieffeldverschobenes, breites Signal als auch ein nahezu lagekonstantes, scharfes Signal auf. Dies beweist, daß die Koordination des Liganden zum einen Teil über das Phosphoratom, zum anderen Teil über das Arsenatom erfolgt.

Ein Vergleich der Resonanzlage der Phosphorkerne in den isoelektronischen Komplexen 10a, 14a und 14b zeigt, daß mit zunehmender Elektronegativität des Kettengliedes X die benachbarten Phosphorkerne einen verstärkten Tieffeldshift erfahren.

Die Identifizierung des Komplexes 15 erfolgt durch Vergleich mit Literaturdaten¹³³⁾. Wie die Verbindung 13a' zeigt sein ^1H -NMR - Spektrum ein Duplett infolge einer P-H - Kopplung mit einer Kopplungskonstante $J = 415 \text{ Hz}$.

Tab. 19a: $^1\text{H-NMR}$ - Daten (δ in ppm) von 13 in CD_2Cl_2
(Lösungsmittel als interner Standard)

Verbindung	Ph	$\alpha - \text{CH}_2$	$\beta - \text{CH}_2$	Sonstige
13a	7.3-7.7(m)			10.37(d) PH 5.14(d) PH 4.92(br)NH
13b	7.2-7.5(m)	3.73(d) 3.60(d)		
13c	7.6-7.3(t) 7.3(s)	3.1(br)	2.2(br)	
13d		s. 13c		

Tab 19b: $^{31}\text{P-NMR}$ - Daten (δ in ppm) von 13 in CH_2Cl_2
(H_3PO_4 als externer Standard)

Verbindung	P unkoord.	P koord.	P-H
13a	40(d)	30(d,br)	4(dd)
13b	-23(d)	-2(d)	
13c		-3(s) a)	
13d	-13(s)	a)	

a) in Aceton

Tab. 20a $^1\text{H-NMR}$ - Daten (δ in ppm) von 14 in CD_2Cl_2
(Lösungsmittel als interner Standard)

Verbindung	Ph	- CH_2	NH	Sonstige
14a	7,2-7,6(m)		6,20(t)	1,15(t) 3,44(q) (Et_2O)
14b	7,2-7,7(m)	4,13(t)		
14c	7,6-7,7(m)	3,02(s)		
14d	7,6-7,7(m)	3,10(br)		

Tab. 20b $^{31}\text{P-NMR}$ - Daten (δ in ppm) von 14 in CH_2Cl_2
(H_3PO_4 als externer Standard)

Verbindung			
14a	45(s)	14c	-4(s)
14b	-2(s)	14d	-3(s)

5.4. Kristallstrukturanalysen

5.4.1. Struktur von 13a

Die Liganden sind nahezu oktaedrisch um das Zentralatom angeordnet.

Ein signifikanter Transeinfluß, der sich in einer Verkürzung der Re(1)-C(2) - Bindung äußern sollte, ist nicht festzustellen.

Da der Winkel P(1)-N(1)-P(2) etwa 120° beträgt, also stark vom Tetraederwinkel abweicht, kann auf eine Umhybridisierung des Stickstoffatoms von sp^3 nach sp^2 geschlossen werden ¹²⁷⁾. Hierfür spricht auch der mit 168 pm stark verkürzte P(1)-N(1) - Abstand; die Summe der kovalenten Radien würde einen Wert von 180 pm ergeben ¹²⁸⁾. Das freie Elektronenpaar befindet sich also bevorzugt in einem p - Orbital, das mit freien d - Orbitalen der Phosphoratome überlappt. Dieser - unabhängig von der Position des Protons - vorhandene P-N - Doppelbindungsanteil macht eine eindeutige Entscheidung, von welcher tautomeren Form 13a die Röntgenstrukturanalyse angefertigt wurde, nicht möglich.

Die Tabellen 21a und 21b zeigen die Bindungsparameter, während Abbildung 2 die Molekülstruktur von 13a darstellt.

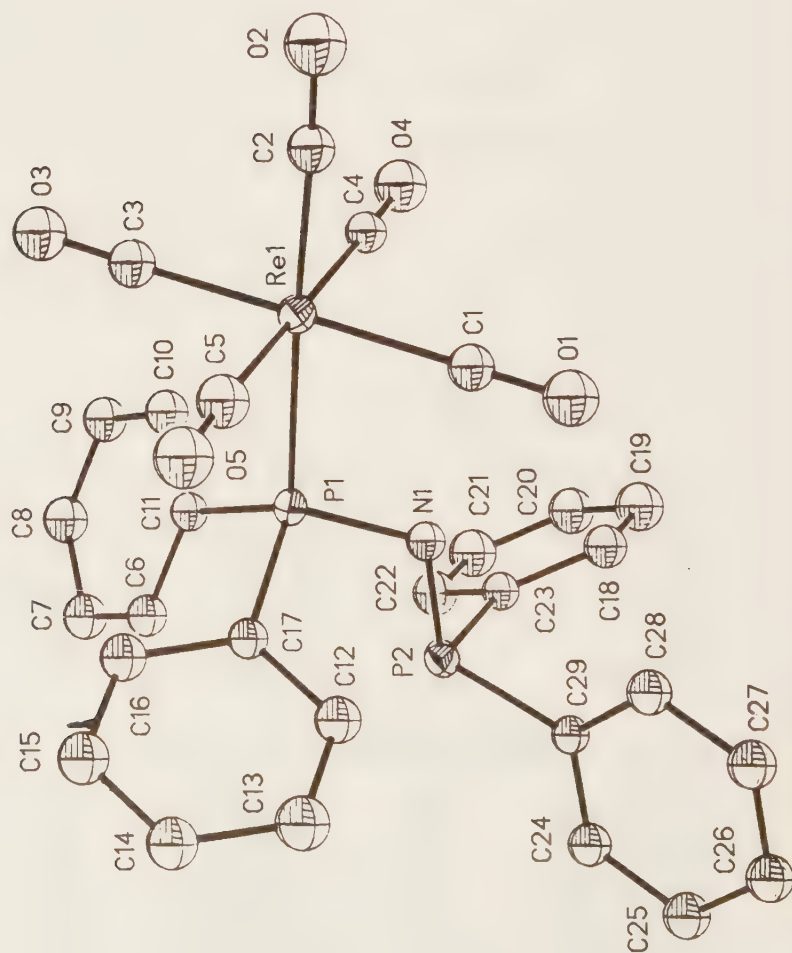
Tab.21a: Bindungslängen (in pm) von 13a

Re(1)-C(1)	200,3	Re(2)-C(2)	198,3
Re(1)-C(3)	198,0	Re(1)-C(4)	196,8
Re(1)-C(5)	201,5	Re(1)-P(1)	247,8
C(1)-O(1)	113,0	C(2)-O(2)	114,1
C(3)-O(3)	115,0	C(4)-O(4)	115,5
C(5)-O(5)	115,0	P(1)-C(11)	182,3
P(1)-C(17)	182,2	P(1)-N(1)	168,8
N(1)-P(2)	172,2	P(2)-C(23)	185,2
P(2)-C(29)	182,6		

Tab 21b: Bindungswinkel (in°) von 13a

C(1)-Re(1)-C(2)	89,6	C(1)-Re(1)-C(3)	179,1
C(2)-Re(1)-C(3)	90,1	C(1)-Re(1)-C(4)	91,3
C(2)-Re(1)-C(4)	89,3	C(3)-Re(1)-C(4)	89,5
C(1)-Re(1)-C(5)	88,0	C(2)-Re(1)-C(5)	89,3
C(3)-Re(1)-C(5)	91,2	C(4)-Re(1)-C(5)	178,5
C(1)-Re(1)-P(1)	87,7	C(2)-Re(1)-P(1)	177,3
C(3)-Re(1)-P(1)	92,6	C(4)-Re(1)-P(1)	90,6
C(5)-Re(1)-P(1)	90,7	Re(1)-C(1)-O(1)	179,1
Re(1)-C(2)-O(2)	175,4	Re(1)-C(3)-O(3)	177,5
Re(1)-C(4)-O(4)	177,7	Re(1)-C(5)-O(5)	176,8
Re(1)-P(1)-C(11)	118,4	Re(1)-P(1)-C(17)	110,7
Re(1)-P(1)-N(1)	110,9	C(11)-P(1)-N(1)	107,0
C(17)-P(1)-N(1)	105,5	P(1)-C(11)-C(6)	120,5
P(1)-C(11)-C(10)	119,3	P(1)-C(17)-C(12)	121,2
P(1)-C(17)-C(16)	118,6	P(1)-N(1)-P(2)	120,8
N(1)-P(2)-C(23)	101,9	N(1)-P(2)-C(29)	102,5
P(2)-C(23)-C(18)	123,8	P(2)-C(23)-C(22)	116,1
P(2)-C(29)-C(24)	115,4	P(2)-C(29)-C(28)	124,5

Abb. 2 : Molekülstruktur von 13a



5.4.2. Struktur von 14c

Auch der Komplex 14c zeigt die erwartete oktaedrische Anordnung der Liganden um das Rheniumatom. Allerdings übt hier der Ligand einen starken Transeinfluß aus. Mit 194 ppm ist der Re(1)-C(5) - Abstand deutlich kürzer als die Abstände der übrigen Re(1)-C-Bindungen. Entsprechend ist der C(5)-O(5) - Abstand mit 117 pm am längsten. Die Phosphoratome sind verzerrt tetraedisch von den Substituenten umgeben. In den Tabellen 22a und 22b sind die Bindungslängen und -winkel aufgeführt, Abbildung 3 zeigt die Molekülstruktur von 14c.

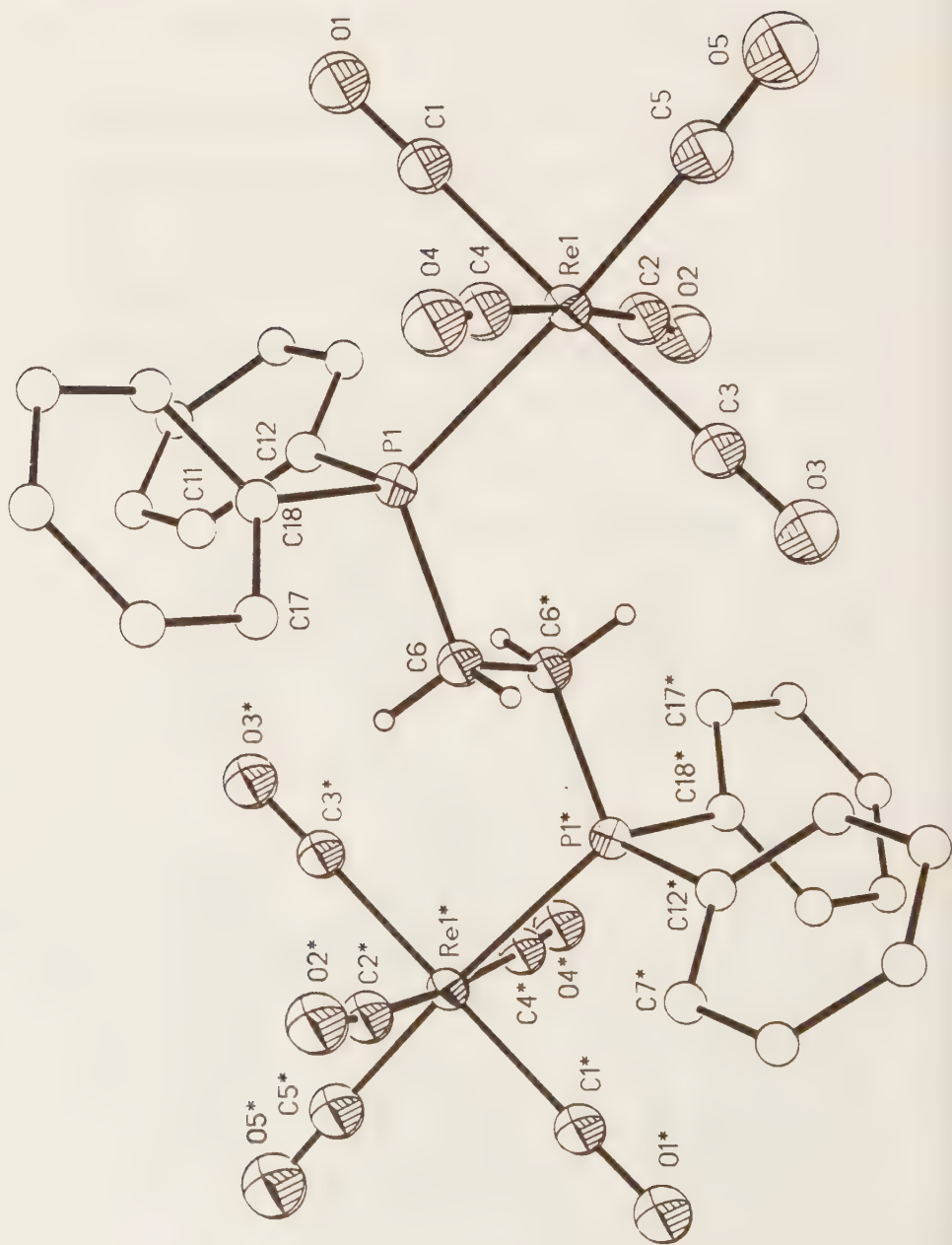
Tab. 22a: Bindungslängen (in pm) von 14c

Re(1)-C(1)	197.5	Re(1)-C(2)	208.4
Re(1)-C(2)	198.9	Re(1)-C(4)	204.8
Re(1)-C(5)	194.0	Re(1)-P(1)	247.8
C(1)-O(1)	117.8	C(2)-O(2)	114.8
C(3)-O(3)	113.6	C(4)-O(4)	109.9
C(5)-O(5)	117.9	P(1)-C(6)	186.0
P(1)-C(12)	182.1	P(1)-C(18)	180.8
C(6)-C(6a)	149.1		

Tab. 22b: Bindungswinkel (in °) von 14c

C(1)-Re(1)-C(2)	92.2	C(1)-Re(1)-C(2)	177.3
C(2)-Re(1)-C(3)	90.2	C(1)-Re(1)-C(4)	90.5
C(2)-Re(1)-C(4)	176.0	C(3)-Re(1)-C(4)	87.2
C(1)-Re(1)-C(5)	89.6	C(2)-Re(1)-C(5)	90.6
C(3)-Re(1)-C(5)	89.1	C(4)-Re(1)-C(5)	92.3
C(1)-Re(1)-P(1)	86.8	C(2)-Re(1)-P(1)	91.2
C(3)-Re(1)-P(1)	94.4	C(4)-Re(1)-P(1)	86.1
C(5)-Re(1)-P(1)	176.0	Re(1)-C(1)-O(1)	176.1
Re(1)-C(2)-O(2)	174.9	Re(1)-C(3)-O(3)	176.5
Re(1)-C(4)-O(4)	175.7	Re(1)-C(5)-O(5)	177.8
Re(1)-P(1)-C(6)	117.2	Re(1)-P(1)-C(12)	117.2
C(6)-P(1)-C(12)	102.7	Re(1)-P(1)-C(18)	110.1
C(6)-P(1)-C(18)	104.1	P(1)-C(6)-C(6a)	112.5
P(1)-C(12)-C(7)	123.0	P(1)-C(12)-C(11)	117.0
P(1)-C(18)-C(13)	118.3	P(1)-C(18)-C(17)	112.5

Abb. 3 Molekülstruktur von 14c



6. Reaktionen der Bisphosphan- und Phosphanarsankomplexe 13 und 14 mit Nucleophilen

6.0. Einführung

Über nucleophile Additionsreaktionen an Carbonylrheniumkomplexen mit zweizähligen Phosphanliganden liegen bisher nur wenige Untersuchungen vor ¹²⁹⁾.

Die Reaktivität der Komplexe 13 und 14 sollte sich jedoch nicht prinzipiell von den Isonitrilkomplexen unterscheiden, da bis auf 13a und 14a die Phosphanliganden keine Funktionalisierung aufweisen. Ein nucleophiler Angriff ist deshalb an einem Carbonylliganden zu erwarten, und nicht wie im Falle der chloresubstituierten Phosphorkomplexe am Phosphoratom.

Die hohe Lage der $A_{\text{I}}^{(1)}$ -Bande in den Komplexen 13 und 14 läßt auf eine große Elektrophilie der cis-ständigen Carbonylliganden schließen ⁵⁵⁾, so daß die Umsetzung mit nucleophilen Reagenzien zu Tetracarbonylkomplexen mit cis - angeordneten Heteroliganden führen sollte.

6.1. Reaktion mit Hydroxidionen in wässriger Lösung

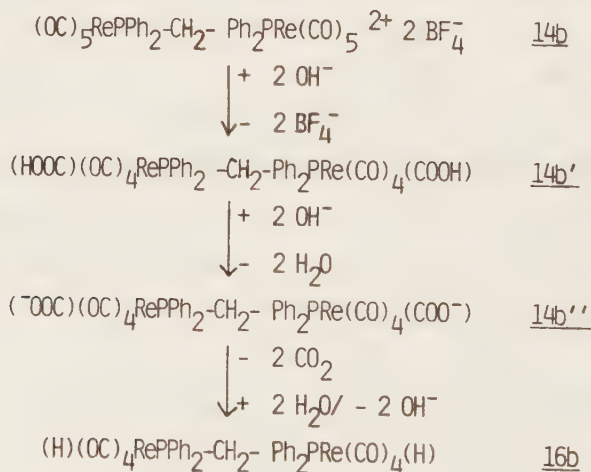
6.1.1. Darstellung

Die Umsetzung von neutralen Carbonyl-bis-(diphenylphosphino-)aminkomplexen mit metallorganischen Basen führt zu einer

Deprotonierung des Aminstickstoffatoms ¹³⁰⁾, Wird 13a mit Hydroxidionen als Base zur Reaktion gebracht, bildet sich wegen des wässrigen Reaktionsmilieu einerseits, und infolge der großen Reaktivität der Carbonylliganden andererseits ein stabiler Hydroxycarbonylkomplex:



Wird der diphosphanverbrückte Komplex 14c mit einem Überschuß an wässriger Natronlauge versetzt, so entsteht in einer Hieber-Basen-Reaktion ⁵⁷⁾ der Hydridokomplex 16b:



IR - spektroskopisch ließ sich bei einer Umsetzung von 14b mit einer äquimolaren Menge an Hydroxidionen der im ersten Reaktionsschritt zu erwartende Hydroxycarbonylkomplex 14b'

nachweisen ($\nu_{\text{CO}} = 1575 \text{ cm}^{-1}$).

Die $\text{cm}(\text{OC})_5 \text{ReL}^+$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PPh}_2\text{H}$) entstehenden Hydroxycarbonylkomplexe decarboxylieren unter diesen Bedingungen ebenfalls nicht ¹³³).

Möglicherweise erfolgt die Decarboxylierung über einen anionischen Metallcarboxylatkomplex 14b''. Ein Vertreter dieses Typs, $(\text{cp})(\text{OC})(\text{Ph}_3\text{P})\text{FeCOO}^-$, konnte isoliert werden ¹³¹).

6.1.2. IR - Spektren

Das Spektrum des Komplexes 16a weist die für Hydroxycarbonylkomplexe typischen Absorptionen einer Acyl- und einer Hydroxylgruppe auf. Diese charakteristischen Banden fehlen selbstverständlich im Spektrum der decarboxylierten Verbindung 16b. Eine Re-H - Bande kann allerdings infolge ihrer geringen Intensität ¹³²) nicht beobachtet werden. Die bei der Verbindung 16a zu erwartende NH-Absorption ist ebenfalls nicht zu sehen. Sie fällt vermutlich mit den Phenylbanden zusammen, wie eine breite Schulter bei etwa 3150 cm^{-1} andeutet.

Tab. 23: Charakteristische IR-Absorptionen (in cm^{-1}) von 16
(in CHCl_3)

Verbindung	$\tilde{\nu}(\text{CO})$	$\tilde{\nu}(\text{C=O})$	$\tilde{\nu}(\text{OH})$
16a	2097m 2007s,sh 1991vs 1965m	1560m	2650w
16b	2081m 1987s,sh 1974vs 1955s,sh		

6.1.3. NMR - Spektren

Das ^1H -NMR - Spektrum der Verbindung 16a weist nur Phenylresonanzen auf aber kein NH-Signal. Letzteres kann auf einen schnellen, gegenseitigen Austausch des Protons der Hydroxycarbonylgruppe mit dem Aminproton zurückgeführt werden. Die für hydridische Protonen charakteristische Resonanz erscheint im Spektrum von 16b bei etwa -5 ppm ¹³²⁾.

Tab. 24: ^1H -NMR-Daten (δ in ppm) von 16

Verbindung	Ph	$-\text{CH}_2-$	H
16a	7.7-7.3(m)		a)
16b	7.6-7.2(m)	3.47(dd)	-5.21(dd) b)

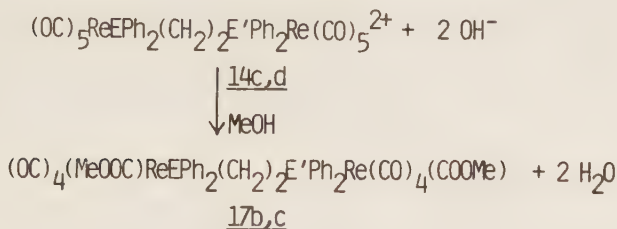
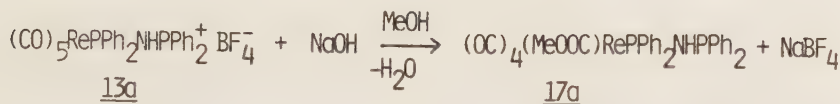
a) in d^6 -Aceton b) in CD_2Cl_2

6.2. Reaktionen mit Hydroxidionen in methanolischer Lösung

6.2.1. Darstellung

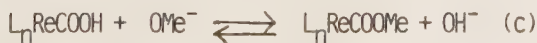
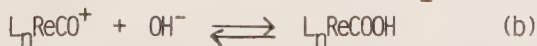
Ein Gemisch von Methanol und Hydroxidionen enthält nur eine geringe Konzentration an Methanolationen. Es überrascht daher, daß die

Reaktion von 13a, 14c und 14d in Methanol mit wässriger Natronlauge zu Alkoxykomplexen führt:



E	E'	Verb.
P	P	17b
P	As	17c

Die Bildung der Methoxycarbonylkomplexe ist auf folgende Gleichgewichte zurückzuführen:



Das Gleichgewicht (c) bzw. (d) wird durch die Schwerlöslichkeit des Alkoxykomplexes in Methanol fast vollständig auf die rechte Seite verschoben und ist deshalb für die Produktbildung hauptverantwortlich ¹³³⁾. Ein Hydroxycarbonylkomples konnte nicht beobachtet werden.

Eine andere Erklärung für die alleinige Bildung von 17 ist, daß das im Vergleich zum Hydroxidion stärkere Nucleophil OMe^- sehr viel rascher mit den kationischen Ausgangskomplexen reagiert als OH^- .

6.2.2. IR - Spektren

Die Bandenform und die Bandenlage der Carbonylbanden beweisen das Vorliegen neutraler Tetracarboxylkomplexe mit cis-angeordneten Heteroliganden. Die im Vergleich zum Edukt zu tieferen Wellenzahlen verschobene NH-Bande von Komplex 17a und deren breite Kontur deuten ebenso auf Wasserstoffbrückenbindungen hin, wie die ungewöhnlich tiefe Lage der Esterbande ¹³⁴⁾. Wie bei in dieser Arbeit schon beschriebenen Alkoxykomplexen, erscheint die Acylbande gegenüber organischen Analoga zu tieferen Wellenzahlen verschoben.

Tab.25 : Charakteristische IR-Absorptionen (in cm^{-1}) von 17
(in CHCl_3)

Verbindung	$\tilde{\nu}$ (CO)					$\tilde{\nu}$ (C=O) ^{a)}	(NH) ^{a)}
17a	2097s	2038sh	2007sh	1992vs	1965s	1585m	3130 _w
17b	2098m		2009vs	1991vs	1963s	1602m	
17c	2100m	2035s	2005sh	1995vs	1950s	1610m	

a) in Nujol

6.2.3. NMR - Spektren

Eine NH-Resonanz im Spektrum von Komplex 17a ist nicht zu beobachten. Die Brückenprotonen der Komplexe 17b und 17c sind gegenüber den Ausgangsverbindungen leicht zu höherem Feld verschoben. Die Esterprotonen des Komplexes 17c erscheinen als zwei sehr nahe beieinander liegende Signale, die die Inäquivalenz der Methylgruppen beweisen.

Tab. 26: ^1H -NMR-Daten (δ in ppm) von 17 in CD_2Cl_2
(Lösungsmittel als interner Standard)

Verbindung	Ph	$-\text{CH}_2-$	OMe
17a	7,6-7,3(m)		3,52(s)
17b	7,5-7,3(m)	2,39(s)	3,20(s)
17c	7,6-7,3(m)	2,41(br)	3,20(s) 3,18(s)

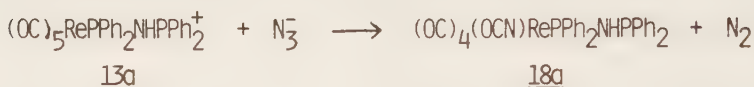
^{31}P -NMR-Daten (δ in ppm) in CH_2Cl_2
(H_3PO_4 als externer Standard)

17b	4(s)
-----	------

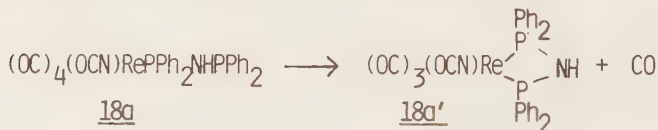
6.3. Reaktion mit Azidionen

6.3.1. Darstellung

Mit Azidionen als nucleophilem Reagenz setzt sich 13a unter Stickstoffentwicklung zum Isocyanatokomplex 18a um:

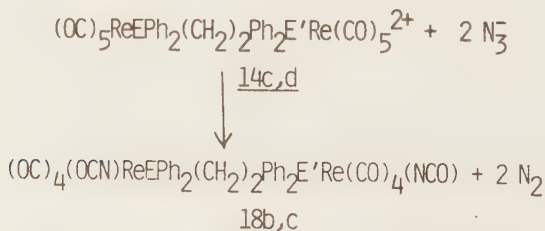


In Lösung wandelt sich 18a langsam in 18a' um:



Dieses Verhalten monokoordinierter, zweizähliger Phosphanliganden wurde bereits bei anderen Komplexen beobachtet ¹³⁵⁾. Die Konstitution von 18a' konnte auch durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden.

Analog zu 13a reagieren die verbrückten Systeme 14c und 14d mit Azidionen:



E	E'	Verb.
P	P	18b
P	As	18c

6.3.2. IR - Spektren

Charakteristisch für die Isocyanatokomplexe 18 ist eine intensive, breite Bande bei 2250 cm^{-1} . Das Auftreten von drei Banden im Carbonylbereich der Tetracarbonylkomplexe 18a-c ist charakteristisch für eine cis-Anordnung der Heteroliganden. Drei nahezu gleich intensive Banden im Carbonylbereich von 18a' beweisen die fac - Anordnung der Liganden bei diesem Komplex ¹³⁶⁾. Die hohe Lage und die scharfe Form der NH-Resonanz im Spektrum von 18a zeigt das Fehlen von Wasserstoffbrückenbindungen an.

Tab. 27: Charakteristische IR-Absorptionen (in cm^{-1}) von 18
(in CHCl_3)

Verbindung	$\tilde{\nu}$ (CO)				$\tilde{\nu}$ (OCN)	$\tilde{\nu}$ (NH) a)
18a	2109s	2007vs		1953s	2240s	3270w
18a'	2032vs	1955s	1905vs		2242vs	
18b	2108m	2021m	2002vs	1953s	2246s	
18c	2107m	2017s	2002vs	1952m	2245m	

a) Nujol

6.3.3. NMR - Spektren

Das Aminproton des Komplexes 18a koppelt mit den Phosphoratomen zu einem Doppelduplett, was deren chemische Inäquivalenz beweist. Durch die Reaktion zu Neutralkomplexen erfahren die Protonen der Ethanbrücken von 18b,c einen leichten Hochfeldshift, während die Phosphorsignale nur wenig zu tieferem Feld verschoben sind.

Tab. 28: ^1H -NMR-Daten (δ in ppm) von 18 in CD_2Cl_2
(Lösungsmittel als interner Standard)

Verbindung	Ph	$-\text{CH}_2-$	NH
18a	7,7-7,3(m)		4,89(dd)
18b	7,6-7,3(m)	2,50(s)	
18c	7,6-7,3(m)	2,5(br)	

^{31}P -NMR-Daten (δ in ppm) in CH_2Cl_2
(H_3PO_4 als externer Standard)

18b	4(s,br)
-----	---------

6.3.4. Struktur von 18a'

Als Koordinationspolyeder findet man bei diesem Komplex einen

Oktaeder, der jedoch erwartungsgemäß stark verzerrt ist. Ursache hierfür ist die nahezu planare $\text{Re}(1)\text{-P}(1)\text{-N}(1)\text{-P}(2)$ - Gruppierung mit einer vom idealen Winkel nur wenig abweichenden Anordnung der Phosphoratome um das Stickstoffatom. Damit wird der $\text{P}(1)\text{-Re-P}(2)$ - Bindungswinkel stark deformiert; er weicht mit etwa 66° sehr stark vom idealen Wert ab ¹³⁷⁾. Diese Verzerrung der Struktur ist naturgemäß größer als bei vergleichbaren Komplexen mit dppe als Liganden, da sich im letzteren Fall fünfgliedrige Chelatringe ausbilden, die infolge der freien Drehbarkeit um die C-C - Einfachbindung größere Flexibilität aufweisen ¹³⁸⁾. Überraschend ist, daß trotz der nahezu "tetraedrischen" Umgebung des Stickstoffatoms, die P-N - Abstände mit 168 pm stark verkürzt sind. Diese Bindung besitzt also einen erheblichen Doppelbindungsanteil und deutet auf ein sp^2 hybridisiertes Stickstoffatom hin ¹²⁷⁾. Auffallend ist außerdem der im Vergleich zur Isocyanatgruppe starke Transseinfluß des Phosphanliganden, der sich in einer erheblich vergrößerten Bindungslänge zwischen dem Rheniumatom und dem transständigen Kohlenstoffatom äußert ¹³⁹⁾.

Schließlich beweist die faciale Anordnung der Heteroliganden, daß - wie aus den IR-Spektren bereits geschlossen werden konnte - der Angriff des Nucleophils an einer zum Phosphanliganden cis-ständigen Carbonylgruppe erfolgt ist.

Abb. 4 zeigt die ORTEP-Zeichnung des Komplexes 18a'; die Bindungslängen und die Bindungswinkel sind in den Tabellen 29a und 29b zusammengefaßt.

Tab. 29a: Bindungslängen (in pm) von 18a '

Re(1)-P(1)	243.8	Re(1)-P(2)	244.7
Re(1)-C(25)	194.0	Re(1)-C(26)	186.8
Re(1)-C(27)	193.2	Re(1)-N(2)	214.6
P(1)-C(6)	180.3	P(1)-N(1)	167.8
P(1)-C(12a)	179.2	N(1)-P(2)	169.5
P(2)-C(18)	180.5	P(2)-C(24)	180.8
C(25)-O(1)	114.7	C(26)-O(2)	118.6
C(27)-O(3)	115.5	N(2)-C(28)	113.7
C(28)-O(4)	123.1	O(5)-C(29)	126.2
C(29)-C(29a)	171.9		

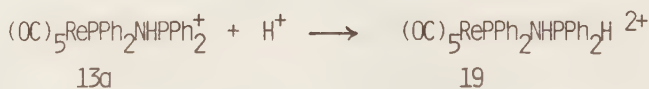
Tab. 29b: Bindungswinkel (in °) von 18a '

P(1)-Re(1)-P(2)	66.2	P(1)-Re(1)-C(25)	100.5
P(2)-Re(1)-C(25)	166.7	P(1)-Re(1)-C(26)	93.2
P(2)-Re(1)-C(26)	91.1	C(25)-Re(1)-C(26)	88.4
P(1)-Re(1)-C(27)	166.2	P(2)-Re(1)-C(27)	100.1
C(25)-Re(1)-C(27)	93.2	C(26)-Re(1)-C(27)	89.2
P(1)-Re(1)-N(2)	86.7	P(2)-Re(1)-N(2)	90.7
C(25)-Re(1)-N(2)	89.8	C(26)-Re(1)-N(2)	178.0
C(27)-Re(1)-N(2)	91.4	Re(1)-P(1)-C(6)	121.4
Re(1)-P(1)-N(1)	94.8	C(6)-P(1)-N(1)	107.5
Re(1)-P(1)-C(12a)	120.9	N(1)-P(1)-C(12a)	106.4
P(1)-C(6)-C(1)	121.4	P(1)-C(6)-C(5)	118.6
P(1)-N(1)-P(2)	104.6	Re(1)-P(2)-N(1)	94.0
Re(1)-P(2)-C(18)	126.2	N(1)-P(2)-C(18)	108.3
Re(1)-P(2)-C(24)	117.8	N(1)-P(2)-C(24)	106.6
P(2)-C(18)-C(13)	119.5	P(2)-C(18)-C(17)	120.5
P(2)-C(24)-C(19)	121.2	P(2)-C(24)-C(23)	118.8
Re(1)-C(25)-O(1)	176.7	Re(1)-C(26)-O(2)	177.2
Re(1)-C(27)-O(3)	176.0	Re(1)-N(2)-C(28)	161.1
N(2)-C(28)-O(4)	178.0	O(5)-C(29)-C(29a)	136.4

6.4. Reaktion von 13a mit Protonen als Elektrophile

6.4.1. Darstellung

Es ist bekannt, daß bei einzähnig gebundenen Bisphosphankomplexen das nicht koordinierte Phosphoratom mit Alkylierungsmittel quaternisiert werden kann¹⁴⁰⁾. Der freie Bis-(diphenylphosphino-)aminligand besitzt eine schwache Basizität und bildet deshalb nur Monoalkylphosphoniumderivate¹⁴¹⁾. Sind beide Phosphoratome durch die Koordination an ein Metallzentrum quaternisiert, so erfolgt selbst bei Siedehitze keine Alkylierung des Aminstickstoffs, wie beispielsweise an $(OC)_5Cr \begin{smallmatrix} \text{PR}_2 \\ \text{PR}_2 \end{smallmatrix} NH$ gezeigt werden konnte¹²⁴⁾. Auf Grund dieser Befunde ist zu erwarten, daß der Komplex 13a bei der Umsetzung mit $HB F_4 \cdot Et_2 O$ am unkoordinierten Phosphoratom protoniert wird.



Da der protonierte Komplex in Lösungsmitteln ohne Donoratome nicht löslich ist, konnte infolge eines raschen H/D - Austausches im 1H -NMR-Spektrum weder eine NH-Resonanz, noch eine P-H - Kopplung beobachtet werden.

6.4.2. IR -Spektrum

Das IR - Spektrum von Verbindung 19 weist einige interessante Besonderheiten auf. Die NH-Absorption ist gegenüber dem Ausgangskomplex um 180 cm^{-1} zu tieferen Wellenzahlen verschoben. Desweiteren erscheint die F_2 -Bande des tetraedrischen BF_4^- - Ions in eine A_1 -Bande und eine E-Bande aufgespalten. Dies bedeutet, daß die Symmetrie des BF_4^- -Ions von T_d nach C_{3v} erniedrigt wurde. Eine scharfe Bande bei 1350 cm^{-1} beweist das Vorliegen von H-F-B - Brückenbindungen ¹⁴²).

Diese Befunde sprechen für Wasserstoffbrücken zwischen Aminprotonen und einem Fluoratom der BF_4^- - Ionen, wie sie auch schon bei analogen Komplexen mit PF_6^- als Gegenion beobachtet wurden ¹⁴³):



Bei 2440 cm^{-1} ist eine schwache Bande zu beobachten, die einer P-H - Streckschwingung zugeordnet werden kann.

Charakteristische IR - Daten (in cm^{-1}) von 19 in CHCl_3 :

$\tilde{\nu}(\text{CO})$	2157s	2098m	2060sh	2043vs	2020sh
$\tilde{\nu}(\text{BF}_4^-)$	988m	995m	1078s	a)	
$\tilde{\nu}(\text{NH})$	3110m			a)	
$\tilde{\nu}(\text{PH})$	2440vw			a)	

a) in Nujol

6.4.3. NMR - Spektren

Das ^1H -Spektrum weist, aus oben bereits erwähnten Gründen, nur den Phenylgruppen entsprechende Resonanzen auf.

Die Lage der beiden Signale im ^{31}P -Spektrum von 19 zeigt jedoch an, daß die Protonierung am Phosphoratom erfolgt ist. Ein breites Signal bei rund 40 ppm ist dem am Rheniumatom koordinierten Phosphoratom zuzuordnen, was auch in guter Übereinstimmung mit den NMR-Daten von Komplex 14a steht. Wäre der Aminstickstoff zweifach protoniert, so müßte dieser Phosphorkern infolge der benachbarten positiven Ladung und der damit fehlenden Wechselwirkung mit einem freien Elektronenpaar viel stärker entschirmt, also zu tiefem Feld verschoben werden. Das protonierte Phosphoratom wird wegen der zweifach positiven Ladung des Komplexes 19 nicht mehr so stark abgeschirmt wie im Falle der entsprechenden tautameren Form von Komplex 13a ; deshalb erscheint das diesem Kern zugehörige Resonanzsignal im Vergleich zu 13a' tieffeldverschoben.

^1H -NMR - Daten (δ in ppm) von 19 in CD_2Cl_2 :

7,3-7,8(m) Ph

^{31}P -NMR - Daten (δ in ppm) von 19 in CH_2Cl_2 :

42(br) 30(s)

7. Carbonyltriphenylarsan und -stibankomplexe

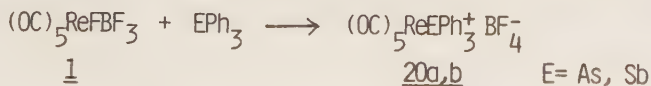
7.0. Einführung

Bisher existieren nur wenige Vertreter von arsan- und stibansubstituierten Carbonylrheniumkomplexen. Deren Reaktivität ist deshalb auch vergleichsweise wenig untersucht ¹⁴⁴⁾.

Nach Graham ⁸⁰⁾ ist in monosubstituierten Pentacarbonylkomplexen die Lage der Carbonylschwingungen ein Maß für die σ -Donor/ π -Akzeptorfähigkeit des Heteroliganden. Uns interessierte ein Vergleich der Ligandeneigenschaften bei den Komplexen $(OC)_5ReEPh_3$ mit den Hauptgruppenelementen $E = P, As, Sb$.

7.1. Darstellung

$(OC)_5ReBF_3$ 1 reagiert mit $AsPh_3$ und $SbPh_3$ rasch und in guten Ausbeuten zu monosubstituierten, kationischen Pentacarbonylkomplexen:

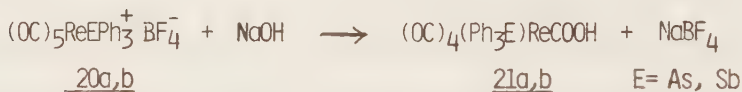


Die hohe Lage der $A^{(2)}_1$ -Bande läßt eine große Nucleophilie der cis-ständigen Carbonylgruppen erwarten ⁵⁵⁾. Tatsächlich zeigt sich auch, daß 18 nucleophile Additionsreaktionen an diesen Liganden unter Bildung neutraler Tetracarbonylkomplexe eingeht. Eine analoge Reaktivität wurde bereits bei der Umsetzung von $(OC)_5RePPh_3^+ BF_4^-$ mit Hydroxydionen beobachtet ¹³³⁾.

7.2. Umsetzung von 20 mit Nucleophilen

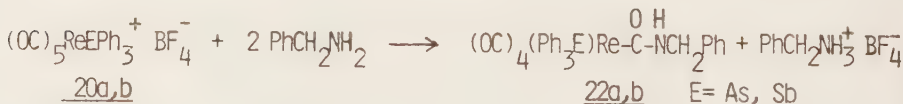
7.2.1. Reaktionen mit Hydroxidionen

Entsprechend dem einleitenden Schritt der Hieber-Basen-Reaktion ⁵⁷⁾ setzen sich die Verbindungen 20 mit Hydroxidionen zu den - unter Normalbedingungen stabilen - Hydroxycarbonylkomplexen 21a,b um:



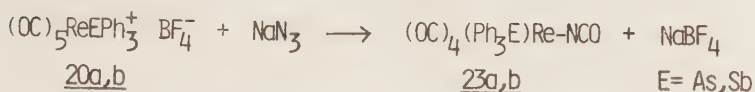
7.2.2. Reaktionen mit Benzylamin

Die Reaktion der kationischen Komplexe 20 mit zwei Moläquivalenten Benzylamin führt zur Bildung der säureamidanalogen Carbamoylkomplexe 22:



7.2.3. Reaktionen mit Azidionen

In einer der Curtius-Umlagerung analogen Reaktion liefern die Verbindungen 20 mit Azidionen unter Stickstoffentwicklung die neutralen Isocyanatokomplexe 23 ¹⁴⁵):



7.3. IR - Spektren

Die Komplexe 20 zeigen ein für Pentacarbonyle, die mit einem sperrigen Liganden substituiert sind, charakteristisches Bandenmuster mit vier Absorptionen im Carbonylbereich ¹⁴⁶).

Für die Verbindungen 21-23 beweist das Auftreten von drei Carbonylbanden die cis-Anordnung der Heteroliganden ¹⁴⁷).

Typisch für die Hydroxycarbonylkomplexe 22 ist die Acylbande bei 1580 cm^{-1} , sowie die schwache OH-Absorption bei 2660 cm^{-1} ¹⁴⁸).

Im Spektrum der Carbamoylkomplexe 22 erscheint eine NH-Streckschwingung, sowie eine aufgesplante Bande bei etwa 1550 cm^{-1} , die von der Carbamoyleinheit herrührt ¹⁴⁹). Wie in organischen Verbindungen liegt die >C=O - Bande bei den Hydroxycarbonylkomplexen 21 höher als bei den Carbamoylkomplexen 22.

Deren - gegenüber rein organischen Analoga - tiefe Lage ist auf einen erheblichen Rückbindungsanteil $\text{Re} \rightarrow \text{C}(\text{O})\text{OH}$ zurückzuführen ¹⁵⁰).

Eine intensive und breite Bande bei etwa 2250 cm^{-1} weist die Verbindungen 23 als Isocyanatokomplexe aus.

Tab. 30: Charakteristische Absorptionen (in cm^{-1}) von 20-23
(in CH_2Cl_2)

Verbindung	$\tilde{\nu}(\text{CO})$				$\tilde{\nu}(\text{OH})^{\text{a)}$	$\tilde{\nu}(\text{C=O})^{\text{a)}$	$\nu(\text{NCO})$	$\tilde{\nu}(\text{NH})^{\text{a)}$
20a	2157m	2096w	2045vs	1984vw				
20b	2157m	2096w	2045vs	1987vw				
21a	2097m	1995vs	1960s		2658w	1582m		
21b	2096m	1999vs	1964s		2650w	1568m		
22a	2097m	2004vs	1960m			1560/1550m		3428/3438m
22b	2095m	1992vs	1957s			1520m		3450/3460w
23a	2109s	2010vs	1950s				2245s	
23b	2105s	2015vs	1952s				2250s	

a) Nujol

7.4. NMR - Spektren

Die ^1H -Spektren der Verbindungen 20,21 und 23 sind wenig aussagekräftig, da nur Phenylresonanzen zu beobachten sind.

Lediglich die Verbindungen 22 zeigen eine charakteristische Struktur. Das Amidproton ist bei etwa 5,7 ppm als breites Signal zu erkennen; die benachbarte Methyleinheit spaltet durch Kopplung mit diesem Kern in ein Duplett auf ($J = 6 \text{ Hz}$).

Tab. 31: ^1H -NMR-Daten (δ in ppm) von 20-23 in CD_2Cl_2
(Lösungsmittel als interner Standard)

Verbindung	Ph	Ph	CH_2	NH
20a	7,7-7,3(m)			
20b	7,7-7,4(m)			
21a	7,6-7,3(m)			
21b	7,5-7,3(m)			
22a	7,6-7,4(m)	7,3(m)	5,7(br)	4,18(d)
22b	7,6-7,4(m)	7,2(m)	5,9(br)	4,27(d)
23a	7,5(s)			
23b	7,5(s)			

Bei den untersuchten Komplexen $(\text{OC})_5\text{ReEPh}_3^+$ ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$) ist also weder in der Reaktivität noch - wie ein Vergleich der IR-Daten zeigt - im σ - Donor/ π - Akzeptorvermögen der Heteroliganden ein Unterschied zu beobachten.

8. Reaktion von Phosphankomplexen mit Carbonylmetallatanionen

8.0. Einführung

Über die Synthese und die Reaktivität von Carbonylmetallatanionen liegt eine Vielzahl von Untersuchungen vor ¹⁵¹⁾. Die mannigfache Chemie dieser Metallatanionen wird vom Streben des Metallatoms nach einer abgeschlossenen Elektronenschale ¹⁵²⁾ und nach koordinativer Absättigung ¹⁵³⁾ bestimmt.

Zur präparativen Darstellung von Carbonylmetallaten ist eine Reihe von Methoden ausgearbeitet worden. Die Reduktion von Neutralkomplexen kann mittels Natriumamalgam ¹⁵⁴⁾, einer Na/K-Legierung ¹⁵⁵⁾, reinem Natrium- oder Kaliummetall ¹⁵⁶⁾ oder Magnesium/1,2-Dibromethan ¹⁵⁷⁾ erfolgen.

Die synthetische Bedeutung der Carbonylmetallatanionen liegt in der Knüpfung kovalenter Bindungen ¹⁵⁸⁾, in der Darstellung von Metallhydriden ¹⁵⁹⁾, dem Aufbau dimerer oder höherer Carbonylmetallkomplexe ¹⁶⁰⁾ und der Bildung halogenoider Verbindungen ¹⁶¹⁾.

Vor kurzem berichteten Kochi und Mitarbeiter über eine Reihe von Umsetzungen kationischer Carbonylmangankomplexe $\text{Mn}(\text{CO})_5 \text{L}^+$ mit Carbonylmanganaten $\text{Mn}(\text{CO})_4 \text{L}^-$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3$) ¹⁶²⁾.

Nach kinetischen Untersuchungen ist die Nucleophilie der Metallatanionen wie folgt abgestuft ¹⁶³⁾:



8.1. Darstellung von Enneacarbonylmonophosphanrhenium- und mangan- komplexen

Die Umsetzung der Carbonylmetallate $M(CO)_5^-$ ($M = Mn, Re$) mit substituierten Pentacarbonylrheniumkationen $Re(CO)_5L^+$ ($L = PPh_3, P(OMe)_3, CN^tBu$) führt unter Kohlenmonoxidabspaltung zur Bildung neutraler, monosubstituierter Dimetallcarbonyle:



M	L	Verb.
Re	PPh_3	24a
Re	$P(OMe)_3$	24b
Re	CN^tBu	24c
Mn	PPh_3	24d

Die Freisetzung von Kohlenmonoxid wurde schon früher bei analogen Reaktionen beobachtet ¹⁶⁴⁾ und im vorliegenden Fall IR-spektroskopisch nachgewiesen ¹⁶⁶⁾.

Als Nebenprodukt entsteht bei dieser Reaktion unter Abspaltung des Liganden L das entsprechende Decacarbonyl:



Bei der Umsetzung von $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ mit $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{L}^+$ wurde dagegen neben $\text{Mn}(\text{CO})_8(\text{PR}_3)_2$ und $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{PR}_3$ als Hauptprodukt $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ gefunden ¹⁶²⁾. Die Komplexe 24a-c sind literaturbekannt ¹⁶⁵⁾, konnten aber auf dem dort beschriebenen Syntheseweg nur zum Teil in befriedigenden Ausbeuten erhalten werden. Zudem war zur Darstellung mehrstündiges Rückflußkochen und anschließende chromatographische Aufarbeitung notwendig; der präparative Aufwand war somit größer als bei der hier beschriebenen Methode. Ein weiterer Vorteil des hier beschrittenen Weges liegt in der Möglichkeit, gemischte Metallcarbonylkomplexe zu synthetisieren.

8.2. IR - Spektren

Die Verbindungen 24 weisen erwartungsgemäß im Carbonylbereich ein ähnliches Bandenmuster auf. Die Anzahl der Banden zeigt, daß der Heteroligand axial, d.h. zur Metall-Metallbindung transständig angeordnet ist. Für diesen Fall einer C_{4v} -Symmetrie des Moleküls sagt die Gruppentheorie fünf ν_{CO} -Banden voraus ¹⁶⁷⁾. Eine äquatoriale Substitution hätte das Auftreten von maximal neun Banden zur Folge, die nicht immer aufgelöst sind ¹⁶⁸⁾.

Eine Zuordnung der Normalschwingungen zu den entsprechenden Banden kann unter der Annahme erfolgen, daß die Liganden einen ähnlichen Einfluß auf die CO - Kraftkonstanten ausüben, wie bei bereits beschriebenen Komplexen ¹⁶⁹⁾.

Die axiale Stellung sterisch anspruchsvoller Liganden L wurde bei anderen, analogen Komplexen auch durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen ¹⁷⁰⁾. Desweiteren konnte gezeigt werden, daß die

äquatorialen Carbonylliganden beider Metallfragmente zueinander auf Lücke stehen¹⁶³).

Tab. 32: Charakteristische IR-Absorptionen (in cm^{-1}) von 24 (in CHCl_3)

Verbindung	$A_1^{(1)}$	$A_1^{(2)}$	$E^{(1)}$ $\tilde{\nu}(\text{CO})$	$A_1^{(2)}$	$E^{(2)}$	$\tilde{\nu}(\text{CN})$
24a	2105s	2034m	1996vs	1960w	1938m	2170m
24b	2105m	2040s	1998vs	1952sh	1932m	
24c	2090m	2040s	1990vs	1965sh	1935m	
24d	2097m	2021s	2003vs	1957m	1922m	

8.3. NMR - Spektren

Die ^1H -Spektren beweisen die Koordination des Liganden L in den Komplexen 24, liefern aber ansonsten keine weiteren Aussagen.

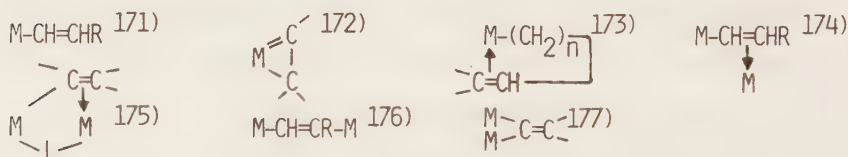
Tab. 33: ^1H -NMR-Daten (δ in ppm) von 24 in CD_2Cl_2 (Lösungsmittel als interner Standard)

Verbindung	Ph	OMe	Bu
24a	7,7-7,4(m)	3,69(d)	1,57(s)
24b			
24c			
24d	7,6-7,4(m)		

9. Reaktion von 1 mit Trimethylvinylsilan

9.0. Einführung

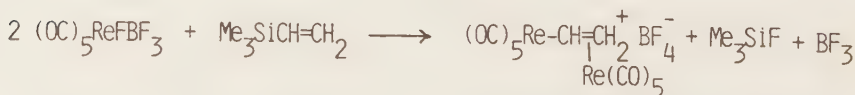
Alkenylgruppen $\text{HC}=\text{CHR}$ zeigen ein vielfältiges Koordinationsverhalten; sie können wie folgt an metallische Zentren gebunden sein:



Die Alkenylgruppen sind also über eine σ - und/oder eine π -Bindung an ein oder mehrere Metallatome gebunden, wobei letztere noch zusätzlich direkt oder über Liganden miteinander verknüpft sein können (178).

9.1. Darstellung

Setzt man 1 mit einem großen Überschuß an $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ um, so kann nach dreitägiger Reaktionsdauer der Vinylkomplex 25 isoliert werden, bei welchem eine $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Einheit σ - und eine $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Gruppe π - gebunden ist:



Die Triebkraft der Reaktion liegt in der hohen Bindungsenergie der Si-F - Bindung, die etwa doppelt so groß ist wie die einer Si-C - Bindung. Die bei der Reaktion freigesetzten, gasförmigen Produkte Me_3SiF und BF_3 wurden IR-spektroskopisch nachgewiesen.

Die Bildung von 25 erfolgt vermutlich über $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{CH}=\text{CH}_2$ als Zwischenstufe, die gegenüber einem weiteren Molekül 1 als π - Donor unter Verdrängung des nur schwach koordinierten BF_4^- -Anions fungiert ¹⁷⁹).

9.2. Reaktionen von 25 mit Nucleophilen

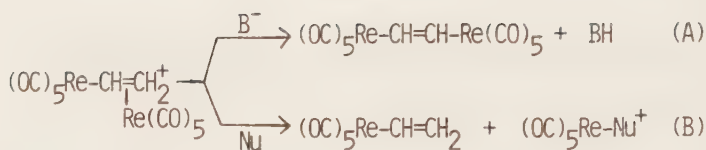
9.2.0. Einführung

Bisher ist weder der mononucleare Vinylkomplex $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{CH}=\text{CH}_2$ noch der verbrückte Komplex $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Re}(\text{CO})_5$ bekannt.

Die Acidität des zu 25 analogen Acetylidkomplexes ist so groß, daß dieser mit Basen zum acetylenverbrückten Komplex umlagert, ohne daß ein nucleophiler Angriff der Base an einem Carbonylliganden erfolgt ¹⁷⁹):

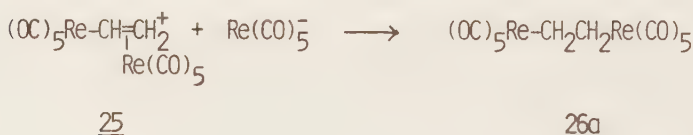


Es war von Interesse, ob sich die Verbindung 25 in einer analogen Reaktion zum vinylverbrückten Komplex umlagert (A), und ob mit nicht basischen Nucleophilen das π - gebundene $\text{Re}(\text{CO})_5$ - Fragment unter Bildung des mononuclearen Vinylkomplexes $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{CH}=\text{CH}_2$ abstrahiert werden kann (B):



9.2.1. Reaktion mit dem Pentacarbonylrheniumanion

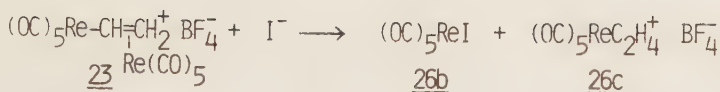
Wir fanden, daß $(\text{OC})_5\text{Re}(\mu-\eta^1-\eta^2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})\text{Re}(\text{CO})_5^+ \text{BF}_4^-$ auch mit $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ zum acetylenverbrückten Komplex $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{CH}\equiv\text{CH}-\text{Re}(\text{CO})_5$ reagiert ¹⁸⁰⁾. Entsprechend sollte sich 25 mit diesem Metallanion zum vinylverbrückten Komplex umsetzen. Diese Reaktion führte jedoch zum bereits bekannten ¹⁸¹⁾ethylenverbrückten Komplex 26a:



Das Anion fungiert in diesem Fall also nicht als Base, sondern addiert sich als Nucleophil an das endständige Vinylkohlenstoffatom. Das zur Produktbildung fehlende Proton muß aus dem Lösungsmittel stammen. Als weiteres Reaktionsprodukt wurde $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ gefunden.

9.2.2. Reaktion mit Iodidionen

Die Umsetzung von 23 mit den nicht basischen Iodidionen liefert neben $(\text{OC})_5\text{ReI}$ 26b überraschenderweise den bereits beschriebenen Ethylenkomplex $(\text{OC})_5\text{ReC}_2\text{H}_4^+ \text{BF}_4^-$ 26c:



Das Nucleophil spaltet also die σ - Re-C-Bindung und nicht, wie erwartet, die π - Bindung.

Massenspektroskopisch konnte nachgewiesen werden, daß auch Spuren von $(\text{OC})_5\text{ReCH}=\text{CH}_2$ bei dieser Reaktion entstanden waren.

9.2.3. Reaktion mit Triphenylphosphin

Triphenylphosphin ist weder stark basisch, noch ist aus sterischen Gründen ein Angriff dieses Nucleophils an einem Kohlenmonoxidliganden zu erwarten. Nach der Umsetzung von Komplex 23 mit PPh_3 konnte $(\text{OC})_5\text{RePPh}_3^+ \text{BF}_4^-$ isoliert werden:



Diese Reaktion muß jedoch noch genauer untersucht werden, da bisher das Metallfragment, das den Vinyligenanden enthält, nicht aufgefunden werden konnte. NMR-spektroskopische Ergebnisse sprechen allerdings dafür, daß sich PPh_3 auch an das endständige Kohlenstoffatom des Vinyligenanden unter Ausbildung eines Phosphoniumsalzes addiert:



9.3. IR - Spektren

Die charakteristischen IR-Daten der Komplexe 25 und 26 sind in Tabelle 34 aufgeführt.

Die ν_{CO} -Banden von Verbindung 25 und $(\text{OC})_5\text{Re}(\mu-\eta^2\text{-C}\equiv\text{CH})\text{Re}(\text{CO})_5^+\text{BF}_4^-$ sind wie erwartet sehr ähnlich ¹⁸²⁾. Eine sehr schwache Bande bei 1535 cm^{-1} läßt sich der C=C-Streckschwingung zuordnen; sie ist gegenüber dem freien Ethylen um etwa 90 cm^{-1} zu tieferen Wellenzahlen verschoben ¹⁸³⁾. Dies läßt auf einen hohen Rückbindungsanteil vom Metall in das antibindende π^* -Orbital des Vinyliliganden schließen ¹⁸⁴⁾.

Die IR-Spektren der Verbindungen 26a-d können mit den Literaturdaten verglichen werden ^{9),133),186)} und liegen mit diesen in guter Übereinstimmung.

Tab. 34: Charakteristische IR-Absorptionen (in cm^{-1}) von 25 und 26

Verbindung	$\tilde{\nu}_{(\text{CO})}$					$\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{C})}$
25	2172w	2156w	2132w	2077m	2062sh	1535vw ^{a)}
	2032vs	2012s	1977vs	1965s		
26a	2110m	2040m	2010vs	1970s		b)
26b	2140m	2035vs	2010s	1985vs		b)
26c	2174m	2055vs				c)
26d	2158w	2098m	2040vs	1988sh		c)

a) in KBr b) in CHCl_3 c) in Nujol

9.4. NMR - Spektren

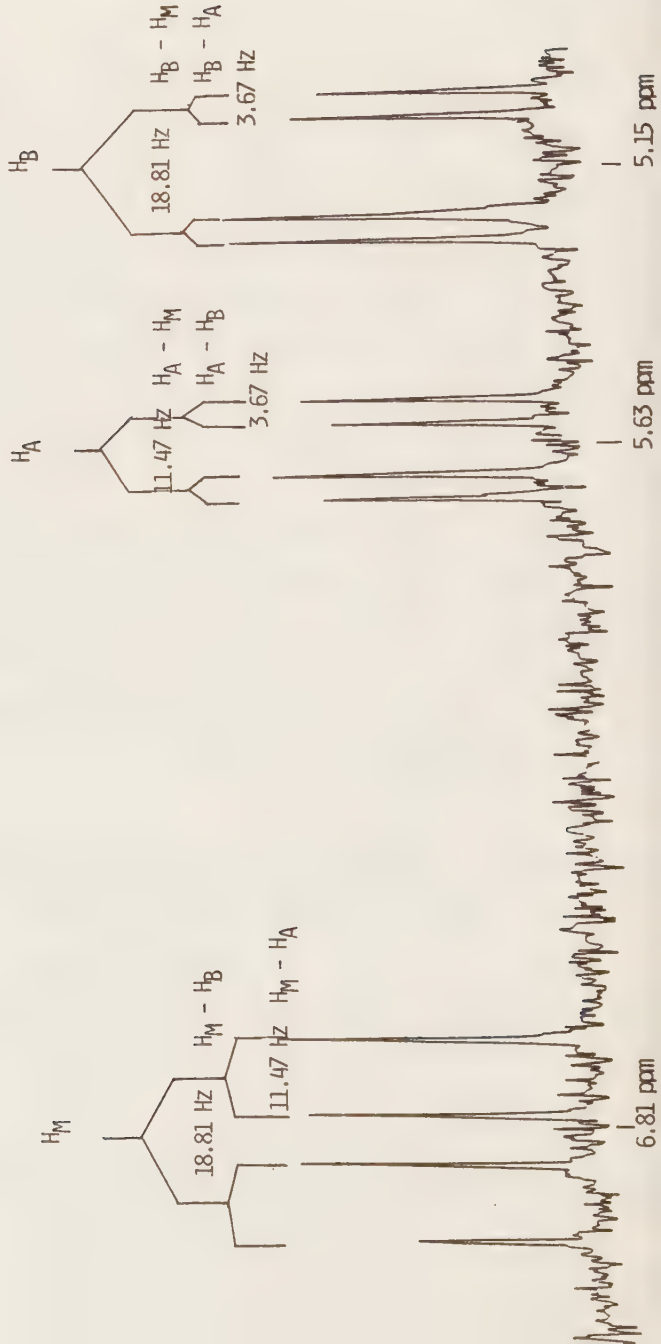
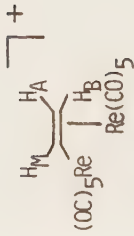
Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 25 bestätigt dessen vorgeschlagene Konstitution; es erscheinen drei Signalgruppen, die jeweils - durch die Kopplung mit zwei chemisch nicht äquivalenten Protonenkernen - zu Doppeldupletts aufgespalten sind. Deutlich sind hierbei die unterschiedlichen Kopplungskonstanten zwischen den zueinander geminal-, cis- und trans-ständigen Kernen zu erkennen, die zur Zuordnung der Signale Protonen dienen ¹⁸⁵⁾(vgl. Abb. 5).

Tabelle 35 führt die NMR-spektroskopischen Daten der Komplexe 26 auf, die in Übereinstimmung mit den Literaturwerten stehen ^{9), 133)}. Aus der Reaktion von 25 mit Triphenylphosphin konnte noch ein Produkt 26e gefunden werden, dessen ^1H -NMR-Spektrum zwei Multipletts, und dessen ^{31}P -NMR-Spektrum ein scharfes Singulett bei 24 ppm aufweist. Ein Vergleich dieser Werte mit denen der literaturbekannten Phosphoniumsalze $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_3^+$ ¹⁸⁷⁾ und $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{Br}^+$ ¹⁸⁸⁾ legt die Vermutung nahe, daß es sich bei dieser Verbindung um $(\text{OC})_5\text{ReCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3^+ \text{BF}_4^-$ handelt.

Tab. 35: ^1H -NMR-Daten (δ in ppm) von 26 in CD_2Cl_2
(Lösungsmittel als interner Standard)

Verbindung	Ph	α -CH ₂	β -CH ₂	C ₂ H ₄ —
26a			2.10(s)	
26c				5.12(s)
26d	7.6-7.3 (m)			
26e	7.9-7.5 (m)	3.51(m)	0.97(m)	

Abb. 5 : ^1H -NMR - Spektrum von 25



9.5. Massenspektren von 26b und (OC)₅ReCH=CH₂

$$\text{IRe(CO)}_5$$

n	5	4	3	2	1	0	-I
m/e	454	426	398	370	342	314	187

$$\text{H}_2\text{C=CHRe(CO)}_5$$

n	5	4	-C ₂ H ₃	3	2	1	0
m/e	354	326	299	271	243	215	187

C. Experimenteller Teil

1. Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Umsetzungen wurden in Schlenkrohren ausgeführt, die zuvor am Hochvakuum (Hg-Diffusionspumpe, 10^{-2} bis 10^{-3} Torr) mit einem Bunsenbrenner ausgeheizt worden waren. Die verwendeten Pipetten wurden vor der Benutzung im Trockenschrank ausgeheizt.

Als Schutzgas wurde nachgereinigter Stickstoff der Firma Linde AG verwendet. Zur Beseitigung von Wasserspuren wurde dieser durch eine Säule geleitet, die mit Molekularsieb (4 Å) der Firma Merck beschickt war.

Die benutzten Lösungsmittel waren, sofern die Umsetzungen nicht in Wasser erfolgten, nach Standardverfahren absolutiert worden¹⁸⁹⁾.

Suspensionen wurden mit Hilfe einer Laborzentrifuge der Firma Heraeus-Christ aufgetrennt. Zur Aufnahme der Schlenkrohre dienten Polyamideinsätze, die durch Kühlung mit Trockeneis ein Zentrifugieren auch bei tiefer Temperatur ermöglichten.

2. Physikalische Messungen

Die physikalischen Messungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

IR-Spektroskopie: Perkin-Elmer 325

Perkin-Elmer 297

NMR-Spektroskopie: Varian FT 80 A

Joel FX 90 Q

Schmelzpunkte: Meltemp, Laboratory Devices, Cambridge

Molmassen: Mechrolab Dampfdruck-Osmometer 301 A

Röntgenstruktur: Syntex R3 Cristallographic System

3. Elementaranalysen

Die C-, H- und N-Analysen wurden im mikrochemischen Labor des Instituts für anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

4. Ausgangsverbindungen

$\text{Re}_2\text{CO}_{10}$ wurde von der Firma Ventron, Tetrafluoroborsäureetherat von der Firma Merck bezogen. Weitere verwendete Chemikalien wurden über die Firmen Fluka und Aldrich geordert.

Pentacarbonylmethylrhenium wurde nach einer leicht abgewandelten Literaturvorschrift dargestellt²⁵⁾.

Pentacarbonyltetrafluoroboratrhenium 1 wurde infolge seiner großen Hydrolyseempfindlichkeit jeweils erst unmittelbar vor einer Umsetzung hergestellt.

Pentacarbonylmethylrhenium (OC)₅ReCH₃

3g (4.6 mmol) $\text{Re}_2\text{CO}_{10}$ in 10 ml THF gelöst, werden 1 Stunde bei 0°C mit Natriumamalgam (aus 3 ml Hg und 0.3g Na) unter kräftigem Rühren reduziert. Danach wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die intensiv rote Lösung wird in ein zweites Schlenkrohr überführt und auf - 20°C gekühlt. Nach Zugabe von 0.6 ml (9.6 mmol) Methyljodid entsteht eine gelbe Suspension, die langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird. Nach 40 Minuten werden langsam 50 ml destilliertes Wasser zugegeben, wobei ein schwach gelb gefärbter Niederschlag ausfällt. Die Suspension wird zentrifugiert und die wässrige Lösung verworfen. Dann wird der Niederschlag sofort mit etwa 10 ml Wasser gewaschen, bis er farblos wird. Anschließend wird das Produkt über Sicapent unter Verwendung eines statischen Vakuums getrocknet¹³³⁾. Zum Schluß wird die getrocknete Verbindung bei 40°C im statischen Vakuum sublimiert.

Ausbeute: 60-70%

Pentacarbonyltetrafluoroboratrhenium 1

170 mg (0.5 mmol) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CH}_3$ werden in 3 ml Methylenchlorid gelöst und mit 68 μl (0.5 mmol) Tetrafluoroborsäureetherat (54% Lösung in Diethylether) versetzt. Es setzt sofort eine heftige Gasentwicklung ein, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und zweimal mit je 3 ml Methylenchlorid gewaschen. Nach Trocknung am Hochvakuum und Ausbeutebestimmung wurde 1 weiter umgesetzt.

Ausbeute: 95%

5. Darstellung der beschriebenen Verbindungen

5.1. Kationische Pentacarbonyl(isocyanid)rhenium(I)komplexe

Pentacarbonyl(t-butyliisocyanid)rheniumtetrafluoroborat 2a

211 mg (0.51 mmol) $(OC)_5ReBF_3$ werden in 5 ml Methylenchlorid suspendiert. Unter Rühren werden 58 μ l (0.51 mmol) Tertiärbutylisonitril ($\rho = 0.736$) zugegeben. Die sich sofort bildende rotbraune Lösung wird in 30 ml Diethylether getropft. Den dabei ausfallenden Niederschlag zentrifugiert man ab, wäscht einmal mit 10 ml Diethylether und trocknet schließlich am Hochvakuum.

Pentacarbonyl(cyclohexyliisocyanid)rheniumtetrafluoroborat 2b

300 mg (0.73 mmol) $(OC)_5ReBF_3$ werden in 10 ml Methylenchlorid suspendiert und unter Rühren mit 89 μ l (0.73 mmol) Cyclohexylisonitril ($\rho = 0.89$) versetzt. Es bildet sich eine rotbraune Lösung sowie ein Niederschlag, der sich nach 15 min Rühren wieder auflöst. Anschließend wird die Methylenchloridphase in 30 ml Diethylether getropft. Der dabei ausfallende Niederschlag wird noch 10 min gerührt, dann abzentrifugiert, einmal mit 10 ml Diethylether gewaschen und abschließend am Hochvakuum getrocknet.

Pentacarbonyl(phenyliisocyanid)rheniumtetrafluoroborat 2c

350 mg (0.85 mmol) $(OC)_5ReBF_3$ werden in 10 ml Methylenchlorid suspendiert und unter Rühren mit 89 μ l (0.85 mmol) Phenylisonitril ($\rho = 0.98$) versetzt. Die Lösung wird sofort schwarz, wobei $(OC)_5ReBF_3$ in Lösung geht. Nach 1 h Rühren wird der gebildete Niederschlag

abgetrennt, in 3 ml Aceton gelöst und in 20 ml Diethylether erneut ausgefällt. Das Produkt wird vom Diethylether abgetrennt und am Hochvakuum getrocknet.

Pentacarbonyl(isocyan(1-benzyl-2-pyrrolidinylden)-essigsäuremethylester- C^{19})rheniumtetrafluoroborat 2d

350 mg (0,85 mmol) $(OC)_5ReBF_3$ werden in 10 ml Methylenchlorid suspendiert und unter Rühren mit 217,5 mg (0,85 mmol) (Isocyan(1-benzyl-2-pyrrolidinylden)-essigsäuremethylester- C^{19}) versetzt ¹⁹⁰). Nach 2 min entsteht eine klare, gelbe Lösung, welche in 25 ml Diethylether getropft wird. Der hierbei ausfallende Niederschlag wird abgetrennt, einmal mit 10 ml Diethylether gewaschen und 1 h am Hochvakuum getrocknet.

Pentacarbonyl(isocyanessigsäureethylester)rheniumtetrafluoroborat 2e
275 mg (0,67 mmol) $(OC)_5ReBF_3$ werden in 10 ml Methylenchlorid suspendiert. Unter Rühren werden bei Raumtemperatur 73 μ l (0,67 mmol) Essigsäureethylesterisonitril ($\rho=1,035$) zugegeben. Nach 1 min wird eine rotbraune Lösung erhalten, welche 45 min weiter gerührt wird. Hierbei fällt ein farbloser Niederschlag aus, der anschließend abzentrifugiert, einmal mit 10 ml Diethylether gewaschen und schließlich 1 h am Hochvakuum getrocknet wurde.

Pentacarbonyl(tosylmethyilisocyanid)rheniumtetrafluoroborat 2f

320 mg (0,78 mmol) $(OC)_5ReBF_3$ werden in 10 ml Methylenchlorid suspendiert. Unter Rühren erfolgt die Zugabe von 151 mg (0,78 mmol) TOSMIC. Nach 30 s bildet sich eine rotbraune Lösung, aus welcher nach

1 h Rühren das Produkt ausfällt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, einmal mit 10 ml Diethylether gewaschen und abschließend 1 h am Hochvakuum getrocknet.

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse in % (gef./ber.)			Smp C°	Ausbeute %
		C	H	N		
2a	$C_{10}H_9NO_5BF_4Re$ (496.0)	24.50	2.23	2.88		77
		24.19	1.81	2.82		
2b	$C_{12}H_{11}NO_5BF_4Re$ (521.9)	27.19	2.30	2.59	136	67
		27.59	2.11	2.68		
2c	$C_{12}H_5NO_5BF_4Re$ (515.6)	27.78	1.16	2.76	217	62
		27.92	0.97	2.71		
2d	$C_{20}H_{16}N_2O_7BF_4Re$ (668.6)	35.80	2.81	4.13	170	72
		35.89	2.39	4.18		
2e	$C_{10}H_7NO_7BF_4Re$ (526.0)	23.32	1.62	2.69	166	72
		22.81	1.37	2.66		
2f	$C_{14}H_{10}NO_7SBF_4Re$ (608.1)	27.96	1.85	2.27	183	77
		27.62	1.48	2.30		

5.2.1. Tetracarbonyl(isocyanato)isonitrilkomplexe

Tetracarbonyl(isocyanato)(^tbutylisonitril)rhenium 3a

140 mg (0.28 mmol) 2a werden in 5 ml Aceton gelöst. Unter Rühren gibt man 19 mg (0.29 mmol) Natriumazid, in 5 ml Wasser gelöst, zu. Sofort setzt eine Gasentwicklung ein und es fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abzentrifugiert, einmal mit 3 ml Wasser gewaschen und schließlich am Hochvakuum getrocknet wird.

Tetracarbonyl(isocyanato)(phenylisonitril)rhenium 3b

Darstellung analog zu 3a aus 2c .

Tetracarbonyl(isocyanato)(isonitrileessigsäureethylester)rhenium 3c

71 mg (0.13 mmol) 2e werden in 4 ml Wasser suspendiert. Dann gibt man unter Rühren 9 mg (0.14 mmol) Natriumazid, in 5 ml Wasser gelöst, dazu. Es bildet sich zunächst eine klare Lösung, aus der nach 10 min das Produkt als farbloser Niederschlag auszufallen beginnt. Man rührt 1 h, trennt das Produkt von der wässrigen Phase ab und trocknet es schließlich am Hochvakuum.

5.2.2. Tetracarbonyl(hydroxycarbonyl)(isonitril)komplexe

Tetracarbonyl(hydroxycarbonyl)(^t-butylisonitril)rhenium 4a

250 mg (0.50 mmol) 2a werden in 15 ml destilliertem Wasser gelöst. Dann gibt man unter Rühren 0,5 ml (0,5 mmol) wässrige 1n Natronlauge zu. Den augenblicklich ausfallenden Niederschlag rührt man 15 min lang, filtriert ab und trocknet ihn 3 h am Hochvakuum.

Tetracarbonyl(hydroxycarbonyl)(cyclohexylisonitril)rhenium 4b

Darstellung analog zu 4a aus 2b .

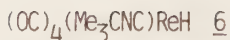
5.2.3. Carbanoylpentacarbonylrheniumkomplexe

$(OC)_5ReCONHCH_2CO_2Et$ 5a

91 mg (0.173 mmol) 2e werden in 4 ml Methylenchlorid suspendiert und bei Raumtemperatur mit 182 μ l (0.182 mmol) In Natronlauge versetzt. Nach 5 min erhält man eine gelbe Lösung, welche vorsichtig von der wässrigen Phase abgetrennt wird. Dann wird von dieser Lösung Methylenchlorid vollständig abgezogen und der verbleibende Rückstand mit 5 ml Diethylether aufgenommen. Nach 10 min Rühren erhält man einen farblosen Niederschlag, der von der gelben Etherphase abgetrennt und am Hochvakuum getrocknet wird.

$(OC)_5ReCONHCH_2SO_2C_6H_4Me$ 5b

220 mg (0.36 mmol) 2f werden in 10 ml Wasser suspendiert und unter Rühren mit 0.36 ml (0.36 mmol) In Natronlauge versetzt. Anschließend wird 15 min gerührt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Dieser wird von der wässrigen Phase abgetrennt und am Hochvakuum getrocknet. Zur Abtrennung von Verunreinigungen wird der Niederschlag in 5 ml Diethylether aufgenommen und 5 min gerührt. Der verbleibende Niederschlag wird von der Diethyletherphase abgetrennt und erneut am Hochvakuum getrocknet.



112 mg (0.26 mg) 4a werden in 5 ml Diethylether gelöst und mit 1 ml Triethylamin versetzt. Dann rührt man 3 Tage, innerhalb derer sich die ursprünglich farblose Lösung gelb verfärbt. Zur Aufarbeitung zieht man das Lösungsmittel vollständig ab, gibt zu dem dabei entstehenden gelben Öl 5 ml Hexan und rührt 5 min. Anschließend wird die gelbe Hexanphase von der verbleibenden öligen Phase abgetrennt und 2 h bei -78°C gerührt. Dabei fällt das Produkt als hellgelber Niederschlag aus, der bei tiefer Temperatur abgetrennt und am Hochvakuum getrocknet wird.

5.2.4. Alkoxytetracarbonyl(isonitril)komplexe



85 mg (0.17 mmol) 2a, in 10 ml Methanol, werden mit 9 mg (0.17 mmol) NaOMe versetzt und 15 min gerührt. Dann zieht man MeOH vollständig ab. Der erhaltene, ölige Rückstand wird mit 3 ml Methylenchlorid versetzt. Dabei fällt NaBF_4 aus, das abgetrennt wird. Nachdem Methylenchlorid wieder vollständig abgezogen worden ist, versetzt man den Rückstand mit 3 ml Hexan und rührt 10 min bei -78°C . Dabei fällt das Produkt als farbloser Niederschlag an, der bei -78°C abzentrifugiert und schließlich am Hochvakuum getrocknet wird.



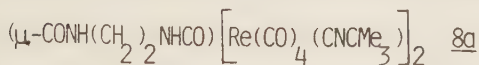
Die Darstellung erfolgt analog zu 7a in Ethanol durch Reaktion von 2a mit NaOEt.



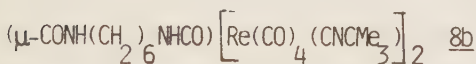
76 mg (0.178 mmol) 4a werden in 5 ml Methylenchlorid mit 10 μ l (0.178 mmol) Ethylenglykol ($\rho = 1.11$) versetzt und 24 h gerührt. Es verbleibt eine geringe Menge eines nicht näher identifizierten Niederschlags, der abgetrennt wird. Dann zieht man das Lösungsmittel vollständig ab. Das hierbei erhaltene Öl wird mit 2 ml Hexan aufgenommen und 30 min bei -78°C gerührt. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus, der sich als Gemisch von Edukt und verbrücktem Esterkomplex erweist. Nachdem der Niederschlag abgetrennt wurde, rührt man ihn 15 min in 10 ml CCl_4 . Dabei geht das Produkt in Lösung. Die CCl_4 -Phase wird vom unlöslichen Edukt abgetrennt. Dann zieht man CCl_4 vollständig ab, nimmt den öligen Rückstand erneut in 2 ml Hexan auf und rührt 30 min bei -78°C . Den dabei ausfallenden Niederschlag trennt man bei tiefer Temperatur vom Lösungsmittel ab und trocknet ihn abschließend am Hochvakuum.

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse in % (gef./ber.)			Smp C°	Ausb. %
		C	H	N		
3a	C ₁₀ H ₉ N ₂ O ₅ Re (423,2)	28,25 28,35	2,83 2,13	6,41 6,62		80
3b	C ₁₂ H ₅ N ₂ O ₅ Re (442,8)	32,09 32,52	1,19 1,13	6,00 6,32		78
3c	C ₁₀ H ₇ N ₂ O ₅ Re (453,4)	27,29 26,48	1,73 1,55	5,94 6,17	95	70
4a	C ₁₀ H ₁₀ NO ₆ Re (426,2)	27,49 28,15	2,40 2,34	3,15 3,28	90	80
4b	C ₁₂ H ₁₂ NO ₆ Re (452,2)	32,08 31,84	2,68 2,65	3,14 3,04		78
5a	C ₁₀ H ₈ NO ₈ Re (456,4)	26,34 26,32	1,81 1,77	3,15 3,07		27
5b	C ₁₄ H ₁₀ NO ₈ SRe (538,5)	30,55 31,20	2,12 1,85	2,76 2,60		60
7a	C ₁₁ H ₁₂ NO ₆ Re (440,4)	30,22 29,99	3,26 2,73	3,27 3,18		45
7b	C ₁₂ H ₁₄ NO ₆ Re (454,4)	31,62 31,70	3,21 3,08	3,24 3,08		18
7c	C ₂₂ H ₂₂ NO ₁₂ Re ₂ (878,9)	31,22 30,06	3,11 2,52	3,07 3,18		45

5.2.5. Carbamoyl(tetracarbonyl)rheniumkomplexe



111 mg (0.22 mmol) 2a werden in 3 ml Diethylether suspendiert und mit 15 μl (0.22 mmol) Ethylendiamin versetzt. Sofort entsteht eine klare Lösung und ein farbloser, klebriger Niederschlag. Die Lösung wird nach 3 min Rühren abgetrennt und bei Raumtemperatur weitere 3 h gerührt. Hierbei fällt das Produkt als farbloser Niederschlag aus, der abgetrennt und am Hochvakuum getrocknet wird.



93 mg (0.19 mmol) 2a werden in 3 ml Diethylether suspendiert und bei Raumtemperatur mit 21.7 mg (0.19 mmol) 1,6-Diaminohexan versetzt. Es tritt sofort eine Reaktion unter Bildung eines farbigen, klebrigen Niederschlages ein. Nachdem 5 min gerührt worden war, gibt man 2 ml Methylenchlorid zu; hierbei geht ein Teil des Niederschlages in Lösung. Die Lösungsmittelphase wird abgetrennt; anschließend zieht man die Lösungsmittel vollständig am Hochvakuum ab. Der Rückstand wird in 3 ml Hexan aufgenommen und 3 h bei -78°C gerührt, wobei das Produkt als farbloser Niederschlag anfällt, der vom Hexan abgetrennt und am Hochvakuum getrocknet wird.



89 mg (0.18 mmol) 2a werden in 2 ml Methylenchlorid gelöst und mit 39 μl (0.36 mmol) Benzylamin versetzt. Nach 30 s fällt ein perlmutartiger Niederschlag aus, der von der Lösung abgetrennt wird. Zur Lösung gibt man 5 ml Hexan und engt anschließend das

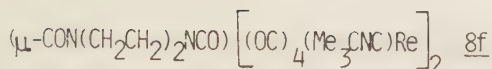
Lösungsmittelgemisch auf 2 ml ein. Das Produkt fällt als farbloser Niederschlag aus, der abgetrennt und am Hochvakuum getrocknet wird.



97 mg (0,195 mmol) 2a werden in 5 ml CCl_4 suspendiert und mit 30 μl (0,39 mmol) 3-Hydroxypropylamin versetzt. Es bildet sich eine klare Lösung und eine ölige Phase. Erstere wird vorsichtig abgetrennt; das CCl_4 wird dann soweit über eine Kühlfalle abgezogen, bis ein Niederschlag ausfällt. Man gibt 10 ml Hexan zu und rührt 15 min. Schließlich wird das Produkt von der Hexanphase abgetrennt und am Hochvakuum getrocknet.



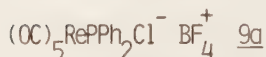
111 mg (0,224 mmol) 2a werden in 2 ml Methylenchlorid gelöst und bei -78°C mit 37 μl (0,45 mmol) Pyrrolidin versetzt. Zunächst wird 10 min bei -78°C gerührt, dann noch weitere 5 min bei Raumtemperatur. Man erhält eine farblose Lösung, die mit 5 ml Hexan versetzt wird. Nun werden die Lösungsmittel vollständig abgezogen, der verbleibende Rückstand in 3 ml Diethylether aufgenommen und das Gemisch 5 min gerührt. Man erhält einen farblosen Niederschlag und eine gelbe Lösung. Letztere wird abgetrennt, Diethylether vollständig abgezogen und der verbleibende Rückstand mit 3 ml Petrolether versetzt. Nach 2 h fällt das Produkt als farbloser Niederschlag an, der abgetrennt und am Hochvakuum getrocknet wird.



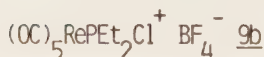
150 mg (0.30 mmol) 2a werden in 2 ml Methylenchlorid gelöst und mit 26 mg (0.30 mmol) Piperazin versetzt. Nach 1 min entsteht ein farbloser Niederschlag. Nach 15 min Rühren wird der Niederschlag von der Lösung abgetrennt. Über eine Kühlfalle wird Methylenchlorid vollständig abgezogen, das erhaltene Öl in 2 ml Hexan aufgenommen und 2 h bei -78°C gerührt. Das dabei ausfallende, farblose Produkt wird abgetrennt und am Hochvakuum getrocknet.

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse in % (gef./ber.)			Ausb. (in %)
		C	H	N	
8a	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Re}_2$ (876.9)	30.36	2.89	5.95	20
		30.13	2.76	6.39	
8b	$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Re}_2$ (933.0)	34.31	3.51	5.99	22
		33.46	3.46	6.00	
8c	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_2\text{Re}$ (515.6)	40.12	3.79	5.73	38
		39.60	3.33	5.43	
8d	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}_2\text{Re}$ (483.5)	32.29	3.79	5.72	40
		32.28	3.55	5.79	
8e	$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_2\text{Re}$ (479.5)	35.08	3.65	5.60	35
		35.06	3.58	5.84	
8f	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{Re}_2$ (903.0)	32.17	3.19	6.34	15
		31.92	2.90	6.20	

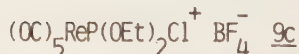
5.3. Kationische Pentacarbonylphosphanrheniumkomplexe



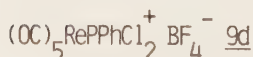
185 mg (0.45 mmol) 1 werden in 5 ml Methylenchlorid suspendiert und unter Rühren mit 80 μl (0.45 mmol) frisch destilliertem Chlorodiphenylphosphan ($\rho=1.19$) versetzt. Nach etwa 5 min erhält man eine klare Lösung, die in 25 ml Diethylether pipettiert wird. Den ausfallenden Niederschlag trennt man ab und trocknet ihn am Hochvakuum.



Analog zur Darstellung von 9a durch Umsetzung von 1 mit PEt_2Cl .



Analog zur Darstellung von 9a durch Reaktion von 1 mit $\text{P}(\text{OEt})_2\text{Cl}$.

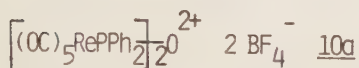


Man suspendiert 241 mg (0.58 mmol) 1 in 10 ml Methylenchlorid, gibt einen geringen Überschuß von 100 μl (0.74 mmol) frisch destilliertem Dichlorophenylphosphan ($\rho=1.32$) dazu und rührt 72 h. Dabei wird eine nahezu klare Lösung erhalten. Man trennt die verbleibende Trübung ab und pipettiert die Methylenchloridphase in 30 ml Diethylether. Das Produkt fällt als farbloser Niederschlag aus, der von den organischen Lösungsmitteln abgetrennt und abschließend am Hochvakuum getrocknet wird.



245 mg (0.593 mmol) 1 werden in 5 ml Methylenchlorid suspendiert und mit einer äquimolaren Lösung von PCl_3 in Methylenchlorid versetzt. Man rührt 45 h, wobei eine klare Lösung entsteht. Diese wird bei -78°C in 10 ml Hexan pipettiert und 20 min bei dieser Temperatur gerührt. Hierbei fällt das Produkt aus, das von der organischen Phase abgetrennt und am Hochvakuum getrocknet wird.

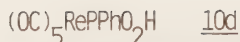
5.4. Reaktionen der Phosphankomplexe 9



70 mg (0.11 mmol) 9a werden in 4 ml Wasser suspendiert und unter Rühren mit 110 μl (0.11 mmol) In wässriger Natronlauge versetzt. Nach 15 min erhält man einen farblosen Niederschlag, der eine andere Konsistenz als das Edukt besitzt. Dieses Produkt wird abgetrennt und am Hochvakuum getrocknet.



120 mg (0.22 mmol) 9b werden in 5 ml Wasser suspendiert. Dann gibt man 220 μl (0.22 mmol) In Natronlauge zu und rührt 30 min. Es bildet sich eine klare Lösung. Man zieht das Wasser vollständig ab, nimmt den Niederschlag in 2 ml Diethylether auf und rührt diesen, bis er feinkristallin wird. Schließlich wird dieser Niederschlag abgetrennt, einmal mit 1 ml Wasser gewaschen und dann am Hochvakuum getrocknet.



181 mg (0,306 mmol) 9d werden in 4 ml Wasser suspendiert und unter Rühren mit 0,61 ml (0,61 mmol) 1n Natronlauge versetzt. Nach 20 min wird eine klare Lösung erhalten, aus der nach 1 h ein farbloser Niederschlag auszufallen beginnt. Man rührt 24 h; dann engt man die wässrige Phase auf etwa 2 ml ein. Schließlich wird das farblose Produkt abgetrennt, in 5 ml Diethylether aufgenommen und gerührt, bis der Niederschlag feinkristallin wird. Zum Schluß wird das Produkt von der Etherphase abzentrifugiert und am Hochvakuum getrocknet.



Darstellung mit Alkohol als Nucleophil:

Man löst 212 mg (0,33 mmol) 9a in 5 ml Methanol und kocht 3 h bei 80° C unter Rückfluß. Dann zieht man das Methanol vollständig ab und läßt das erhaltene Öl noch etwa 1 h am Hochvakuum trocknen. Anschließend nimmt man den Rückstand in 1-2 ml Methylenchlorid auf und pipettiert die Lösung in 15 ml Diethylether. Das Produkt fällt dabei als farbloser Niederschlag aus, der abgetrennt und am Hochvakuum getrocknet wird.

Darstellung mit Alkoholat als Nucleophil:

Man löst eine entsprechende Menge 9a in Methanol, gibt eine äquimolare Menge an NaOMe zu und rührt 15 min. Dann wird Methanol vollständig abgezogen und der verbleibende, farblose Niederschlag mit 3 ml Wasser gewaschen. Nachdem der Niederschlag von der wässrigen Phase abgetrennt wurde, trocknet man ihn am Hochvakuum.

Die Darstellung der Komplexe 11b-f erfolgt analog zu 11a durch Umsetzung von 9a,c bzw. 9d in dem entsprechenden Alkohol als Lösungsmittel bzw. mit dem entsprechenden Alkoholat als Nucleophil.

$(OC)_4(PPh_2Cl)ReNCO$ 12a

94 mg (0.148 mmol) 9a werden in 10 ml Aceton gelöst und mit 10 mg (0.148 mmol) Natriumazid versetzt. Dann gibt man unter Rühren gerade soviel Wasser hinzu, bis eine Gasentwicklung zu beobachten ist. Es wird solange gerührt, bis kein Stickstoff mehr entweicht. Durch vorsichtige Zugabe von Wasser am Ende der Reaktion wird das Produkt als farbloser Niederschlag ausgefällt. Dieser wird von der Lösung abgetrennt und schließlich am Hochvakuum getrocknet.

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse in % (gef./ber.)		Smp C°	Ausb. %
		C	H		
9a	$C_{17}H_{10}O_5P_2BF_4ClRe$ (633.7)	32.36 32.21	1.73 1.59	77	74
9b	$C_9H_{10}O_5P_2BF_4ClRe$ (537.6)	20.43 20.10	2.39 1.87	156	69
9c	$C_9H_{10}O_7P_2BF_4ClRe$ (569.6)	19.17 18.97	1.82 1.77	107	65
9d	$C_{11}H_5O_5P_2BF_4Cl_2Re$ (592.0)	22.59 22.31	1.10 0.85	134	60
9e	C_5O_5ClRe (361.7)	16.52 16.59	0.25 0.00		57

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse in % (gef./ber.)		Smp C°	Ausb. %
		C	H		
10a	$C_{34}H_{20}O_2P_2B_2F_8Re_2$ (1212.5)	33.11	1.92	142	42
		33.67	1.66		
10b	$C_9H_{11}O_6P_6B_4F_4Re$ (519.2)	20.47	2.32		53
		20.81	2.13		
10d	$C_{11}H_6O_7P_7Re$ (467.2)	27.60	1.43	150	36
		28.25	1.28		
11a	$C_{18}H_{13}O_6P_6B_4F_4Re$ (629.3)	34.65	2.12	159	70
		34.35	2.08		
11b	$C_{19}H_{15}O_6P_6B_4F_4Re$ (643.3)	35.49	2.59		80
		35.47	2.35		
11c	$C_{13}H_{11}O_7P_7B_4F_4Re$ (583.2)	26.72	2.06	131	57
		26.76	1.90		
11d	$C_{15}H_{15}O_7P_7B_4F_4Re$ (611.3)	28.89	2.62	164	53
		29.47	2.47		
11e	$C_{10}H_{13}O_8P_8B_4F_4Re$ (565.2)	20.66	2.29	124	62
		21.24	2.32		
11f	$C_{11}H_{15}O_8P_8B_4F_4Re$ (579.25)	23.10	3.09	140	60
		22.80	2.61		
12a	$C_{17}H_{10}O_5N_5P_5ClRe$ (560.7)	36.35	2.06	3.19	60
		36.38	1.78	2.50 (N)	

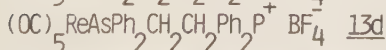
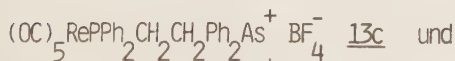
5.5. Kationische Komplexe von 1 mit zweizähligen Phosphanliganden



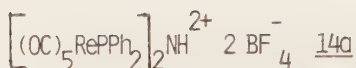
250 mg (0.60 mmol) 1 werden in 5 ml Methylenchlorid suspendiert und mit 230 mg (0.60 mmol) Bis-(diphenylphosphino)amin versetzt. Nach etwa 2 min erhält man eine nahezu klare, gelbliche Lösung. Etwaige Trübungen werden durch Zentrifugieren der Lösung abgetrennt. Dann wird die Lösung in 20 ml Diethylether pipettiert. Der dabei ausfallende Niederschlag wird abzentrifugiert und am Hochvakuum getrocknet.



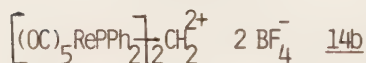
239 mg (0.62 mmol) dppm werden in 5 ml Methylenchlorid gelöst. Dann gibt man langsam eine Suspension von 257 mg (0.62 mmol) 1 zu dieser Lösung, wobei immer gewartet wird, bis die anfängliche Trübung verschwindet. Anschließend wird die Methylenchloridphase vollständig über eine Kühlfalle abgezogen und der Rückstand in 5 ml Hexan aufgenommen. Man rührt solange bei -78°C , bis ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag erhalten wird. Dieser wird von der organischen Phase abzentrifugiert und schließlich am Hochvakuum getrocknet.



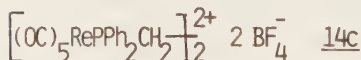
Die Darstellung erfolgt analog zu der von 13b aus der Reaktion äquimolarer Mengen von ddppe und 1 in Methylenchlorid.



413 mg (1.0 mmol) 1 werden in 5 ml Methylenchlorid suspendiert und unter Rühren mit 193 mg (0.5 mmol) Bis-(diphenylphosphino)amin versetzt. Dann rührt man 20 h. Eine geringe Menge eines ausgefallenen, farblosen Niederschlags von $(\text{OC})_5\text{ReOH}_2^+$ wird abgetrennt. Die verbleibende gelbliche Lösung wird anschließend bei -78°C in 20 ml Diethylether pipettiert. Nachdem 2 h bei dieser Temperatur gerührt worden war, zentrifugiert man den gebildeten Niederschlag ab und trocknet ihn am Hochvakuum.



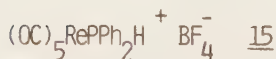
Analog zur Darstellung von 14a aus 1 und dppm.



178 mg (0.43 mmol) 1 werden in 3 ml Methylenchlorid suspendiert. Dann gibt man 86 mg (0.215 mmol) dppe zu dieser Suspension. Nach 3 min erhält man eine klare Lösung, die bei Raumtemperatur in 30 ml Diethylether pipettiert wird. Hierbei fällt das Produkt als farbloser Niederschlag aus, der abgetrennt und am Hochvakuum getrocknet wird.



Analog zur Darstellung von 14d aus 1 und dadpe.



222 mg (0.54 mmol) 1, in 5 ml Methylenchlorid suspendiert, werden mit 115 mg Tetraphenyldiphosphan versetzt. Dann wird 2 h gerührt. Man erhält eine klare Lösung, von welcher Methylenchlorid vollständig

abgezogen wird. Der Rückstand wird in 10 ml Diethylether aufgenommen und bei -78°C gerührt, bis sich ein feiner Niederschlag gebildet hat. Diesen trennt man ab und trocknet ihn am Hochvakuum.

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse in % (gef./ber.)			Smp C°	Ausbeute %
		C	H	N		
13a	C ₂₉ H ₂₁ NO ₅ P ₂ B ₄ F ₄ Re (798,5)	43,44 43,61	2,90 2,65	1,81 1,75	120	52
13b	C ₃₀ H ₂₂ O ₅ P ₂ B ₄ F ₄ Re (797,5)	43,30 45,17	3,09 2,78			60
13c	C ₃₁ H ₂₄ O ₅ PASBF ₄ Re (855,5)	43,61 43,52	3,18 2,83		155	57
13d	C ₃₁ H ₂₄ O ₅ PASBF ₄ Re (855,5)	s.o.				
14a	C ₃₄ H ₂₁ N O ₁₀ P ₂ B ₂ F ₈ Re ₂ (1248,6)	34,35 34,62	2,28 2,10	1,18 1,12	250	52
14b	C ₃₅ H ₂₂ O ₁₀ P ₂ B ₂ F ₈ Re ₂ (1210,6)	35,74 34,69	2,61 1,82			68
14c	C ₃₆ H ₂₄ O ₁₀ P ₂ B ₂ F ₈ Re ₂ (1224,6)	36,27 35,30	2,40 1,97		237	70
14d	C ₃₆ H ₂₄ O ₁₀ PASB ₂ F ₈ Re ₂ (1268,5)	33,74 34,08	2,20 1,91			
					224	63

5.6. Reaktionen der Phosphankomplexe 13 und 14



43 mg (0.054 mmol) 13a werden in 3 ml Methylenchlorid gelöst. Dann gibt man unter Rühren 54 μ l (0.054 mmol) 1n wässrige Natronlauge hinzu. Nachdem 5 min gerührt worden war, hat sich eine dunkelgelbe Lösung gebildet. Man trennt die organische Phase vorsichtig von der wässrigen Phase ab, zieht Methylenchlorid vollständig über eine Kühlfalle ab und versetzt den zurückbleibenden gelben, öligen Rückstand mit 5 ml Hexan. Nachdem das Gemisch 30 min gerührt wurde, ist das Produkt als farbloser Niederschlag ausgefallen. Es wird vom Lösungsmittel abgetrennt und am Hochvakuum getrocknet.



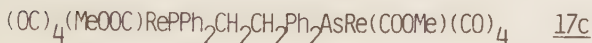
Man löst 205 mg (0.53 mmol) 14b in 5 ml Aceton und gibt 3 ml wässrige 1 n Natronlauge hinzu. Dabei verfärbt sich die Lösung zunächst blau, wird dann türkis- und schließlich orangefarben. Desweiteren ist eine Gasentwicklung zu beobachten. Nach 10 min ist ein farbloser Niederschlag ausgefallen, der abgetrennt, einmal mit 5 ml Wasser gewaschen und abschließend am Hochvakuum getrocknet wird.



99 mg (0.125 mmol) 13a werden in 5 ml Methanol gelöst und mit 0.125 ml (0.125 mmol) 1n Natronlauge versetzt. Man rührt 2 h, wobei das Produkt als farbloser Niederschlag ausfällt, der abgetrennt und am Hochvakuum getrocknet wird.



Man suspendiert 170 mg (0.16 mmol) 14c in 10 ml MeOH, gibt 0.32 ml (0.32 mmol) In Natronlauge hinzu und rührt 30 min. Man erhält eine klare Lösung, aus der das Produkt durch langsame Zugabe von 30 ml Wasser ausgefällt wird. Schließlich trennt man den Niederschlag ab und trocknet ihn.



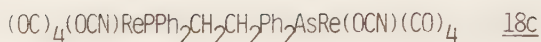
153 mg (0.12 mmol) 14d werden in 10 ml MeOH suspendiert und anschließend mit 0.24 ml (0.24 mmol) In Natronlauge versetzt. Man erhält eine klare Lösung, aus der nach 2 min das Produkt als farbloser Niederschlag auszufallen beginnt. Nach 20-minütigem Rühren wird das Produkt abzentrifugiert und am Hochvakuum getrocknet.



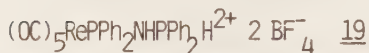
Man löst 85 mg (0.11 mmol) 13a in 5 ml Aceton und gibt dazu 7 mg (0.11 mmol) Natriumazid, in 1 ml Wasser gelöst, hinzu. Neben einer Gasentwicklung ist noch eine kurzzeitige Gelbfärbung der Lösung zu beobachten. Man rührt das Gemisch, wobei das Produkt nach 3 min auszufallen beginnt. Nach 30 min wird der Niederschlag abgetrennt und getrocknet.



Darstellung analog zu 18a. Das Produkt muß jedoch, nach Beendigung der Gasentwicklung, durch vorsichtige Zugabe von Wasser ausgefällt werden.



Analog zur Darstellung von 18a.

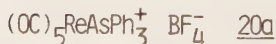


116 mg (0,145 mmol) 13a werden in 5 ml Methylenchlorid gelöst und mit 21 µl Tetrafluoroborsäureetherat versetzt. Die ursprünglich gelbe Lösung wird farblos, und nach 5 min beginnt ein farbloser Niederschlag auszufallen. Man rührt 1 h, trennt dann das Produkt von der Methylenchloridphase ab und trocknet es am Hochvakuum.

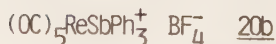
Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse in % (gef./ber.)			Smp C	Ausbeute %
		C	H	N		
16a	$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_6\text{P}_2\text{Re}$ (728,7)	47,14	3,54	1,73	85	65
		47,79	3,04	1,92		
16b	$\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{P}_2\text{Re}_2$ (982,9)	39,57	3,57			70
		40,32	2,46			
17a	$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{NO}_6\text{P}_2\text{Re}$ (742,7)	48,48	3,38	1,89	120	70
		48,51	3,26	1,88		
17b	$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Re}_2$ (1113,0)	40,61	3,09		170	75
		41,00	2,72			
17c	$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_{12}\text{PASRe}_2$ (1157,0)	39,06	2,70		150	73
		39,44	2,61			
18a	$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_5\text{P}_2\text{Re}$ (725,7)	48,38	3,20	3,77	250	69
		47,99	2,92	3,86		
18b	$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{Re}_2$ (1079,0)	40,13	2,67	2,60	156	88
		40,07	2,24	2,59		

18c	C ₃₆ H ₂₄ N ₂ O ₂ PA ₂ Re ₂ (1122,9)	38.70	2.46	2.50	144	78
		38.50	2.15	2.49		
19	C ₂₉ H ₂₂ NO ₅ P ₂ B ₂ F ₈ Re (886,3)	38.27	2.82	1.70	210	76
		39.29	2.50	1.58		

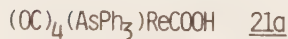
5.7. Carbonyltriphenylarsan- und stibarrheniumkomplexe



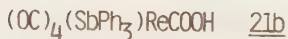
206 mg (0,49 mmol) 1 werden in 5 ml Methylenchlorid suspendiert und unter Rühren mit 153 mg (0,49 mmol) Triphenylarsan versetzt. Nach 2 min erhält man eine klare Lösung, die in 20 ml Diethylether pipettiert wird. Das hierbei als farbloser Niederschlag ausfallende Produkt wird vom Lösungsmittel abgetrennt und schließlich getrocknet.



Die Darstellung erfolgt analog zu 20a aus 1 und einer äquimolaren Menge SbPh_3 .



108 mg (0,13 mmol) 20a werden bei 40°C in 40 ml Wasser suspendiert. Dann gibt man 0,13 ml (0,13 mmol) 1n wässrige Natronlauge hinzu. Es bildet sich eine milchige Trübung, aus der nach 10 minütigem Rühren bei Raumtemperatur das Produkt als farbloser Niederschlag auszufallen beginnt. Nachdem 1 h gerührt worden war, zentrifugiert man das Produkt von der wässrigen Phase ab und trocknet es am Hochvakuum.



Die Darstellung erfolgt analog zu 21a aus 20b und einer äquimolaren Menge Natronlauge.



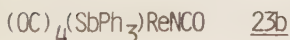
148 mg (0,21 mmol) 20a werden in 20 ml Diethylether suspendiert und mit 46 μl (0,42 mmol) Benzylamin versetzt. Nachdem 15 min gerührt worden war, zieht man das Lösungsmittel vollständig ab. Der ölige Rückstand wird in 10 ml Wasser aufgenommen und gerührt, bis sich ein fester, farbloser Niederschlag bildet. Diesen trennt man von der wässrigen Phase ab und trocknet ihn.



Die Darstellung erfolgt analog zu 22a aus 20b und der doppelten Menge Benzylamin.



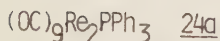
Man löst 106 mg (0,15 mmol) 20a in 3 ml Aceton. Dazu wird eine Lösung von 10 mg (0,15 mmol) Natriumazid in 5 ml Wasser gegeben. Sofort bildet sich unter Gasentwicklung ein farbloser Niederschlag, der nach 15 min Rühren abgetrennt und abschließend am Hochvakuum getrocknet wird.



Die Darstellung erfolgt analog zu 23a aus 20b und einer äquimolaren Menge Natriumazid.

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse in % (gef./ber.)			Smp C°	Ausbeute %
		C	H	N		
20a	$C_{23}H_{15}O_5AsBF_4Re$ (719,3)	38,23 38,40	2,16 2,10		219	72
20b	$C_{23}H_{15}O_5SbBF_4Re$ (766,1)	35,90 36,05	2,60 1,97		212	69
21a	$C_{23}H_{16}O_6AsRe$ (649,5)	42,30 42,52	2,52 2,48			57
21b	$C_{23}H_{16}O_6SbRe$ (696,3)	40,19 39,66	2,58 2,32			47
22a	$C_{30}H_{23}O_5NAsRe$ (738,7)	47,93 48,77	3,18 3,14	2,04 1,89		59
22b	$C_{30}H_{23}O_5NSbRe$ (785,5)	45,58 45,86	3,18 2,95	1,74 1,78	102	78
23a	$C_{23}H_{15}O_5NAsRe$ (646,5)	43,09 42,72	2,52 2,34	2,11 2,16	119	81
23b	$C_{23}H_{15}O_5NSbRe$ (693,3)	39,27 39,83	2,25 2,18	1,99 2,02	132	82

5.8. Reaktionen von kationischen Pentacarbonylkomplexen $\text{Re}(\text{CO})_5\text{L}^+$ mit Carbonylmetallatanionen



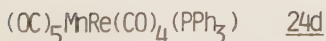
200 mg (0.30 mmol) $(\text{OC})_5\text{RePPh}_3^+ \text{BF}_4^-$ ¹³³⁾ werden in 10 ml THF suspendiert und unter Rühren bei -78°C mit einer Lösung von $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ in THF (etwa 0.3 mmol) versetzt. Nachdem man 20 min bei Raumtemperatur gerührt hat, trennt man einen farblosen Niederschlag von NaBF_4 von der gelben Lösung ab. Dann zieht man THF vollständig ab. Der verbleibenden hellgelben Niederschlag wird in 2ml Methanol aufgenommen und 10 min bei -78°C gerührt. Dabei verbleibt ein farbloser Rückstand, den man bei -78°C von der gelben Lösung abtrennt. Durch nochmaliges Einengen der Methanollösung kann noch etwas Produkt gewonnen werden. Das farblose Produkt wird am Hochvakuum getrocknet und durch Sublimation von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ befreit.



Die Darstellung erfolgt analog zu 24a durch Reaktion von $(\text{OC})_5\text{ReP}(\text{OMe})_3^+ \text{BF}_4^-$ mit $\text{Re}(\text{CO})_5^-$.



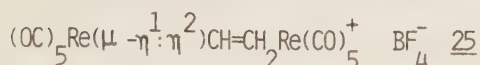
Die Darstellung erfolgt analog zu 24a durch Reaktion von $(\text{OC})_5\text{ReCNCMe}_3^+ \text{BF}_4^-$ mit $\text{Re}(\text{CO})_5^-$.



Die Darstellung erfolgt analog zu 24a durch Reaktion von $(\text{OC})_5\text{RePPh}_3^+ \text{BF}_4^-$ ¹³³⁾ mit $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$.

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse in % (gef./ber.)			Smp C°	Ausbeute %
		C	H	N		
24a	$C_{27}H_{15}O_9 \text{ Pre}_2$ (886,8)	36.84 36.56	2.13 1.70		152	50
24b	$C_{12}H_9O_{12} \text{ Pre}_2$ (748,6)	19.44 19.25	1.36 1.21		94	54
24c	$C_{14}H_9O_9 \text{ NRe}_2$ (707,7)	23.23 23.75	1.24 1.28	1.98 1.97	104	53
24d	$C_{27}H_{12}O_9 \text{ PMnRe}$ (755,5)	43.00 42.91	2.77 2.00			40

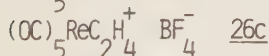
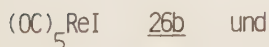
5.9. $(OC)_5Re(\mu-\eta^1\eta^2)CH=CH_2Re(CO)_5^+ BF_4^-$ und dessen Reaktionen
mit Nucleophilen



Zu 220 mg (0.53 mmol) 1, in 10 ml Methylenchlorid suspendiert, gibt man 0.8 ml (5.5 mmol) Trimethylvinylsilan und rührt den Ansatz 72 h bei Raumtemperatur. Es wird eine gelbe Lösung und ein farbloser Niederschlag erhalten. Letzteren trennt man ab und trocknet ihn am Hochvakuum.

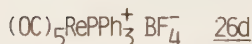


180 mg (0.40 mg) 25 in 10 ml THF werden bei $-78^\circ C$ mit einer äquimolaren Menge $(OC)_5Re^-$ in THF versetzt. Dann wird der Ansatz unter Rühren langsam auf Raumtemperatur gebracht. Nach 20 min trennt man einen gebildeten Niederschlag von $NaBF_4$ ab und zieht anschließend das Lösungsmittel vollständig ab. Der Rückstand wird mit 3 ml Methanol versetzt und 3 min gerührt. Man trennt das als hellgelben Niederschlag ausfallende Produkt von der gelben Lösung ab, trocknet es kurz am Hochvakuum und befreit es durch Sublimation von dem als Nebenprodukt gebildeten $Re_2(CO)_{10}$.



95 mg (0.125 mmol) 25 werden in 5 ml THF suspendiert. Man gibt 20 mg (0.125 mmol) KI zu und rührt den Ansatz 15 h bei Raumtemperatur. Es wird eine leicht gelbliche Lösung und ein farbloser Niederschlag erhalten. Bei dem Niederschlag handelt es sich

um mit NaBF_4 verunreinigtes $(\text{OC})_5\text{ReC}_2\text{H}_4^+ \text{BF}_4^-$, das abzentrifugiert und getrocknet wird. Von der gelben Lösung wird das Lösungsmittel vollständig abgezogen, der hierbei gebildete klebrige Niederschlag wird mit 4 ml Petrolether versetzt und 90 min bei -78°C gerührt. Dabei fällt ein farbloser Niederschlag von $(\text{OC})_5\text{ReI}$ aus, der abgetrennt und kurz am Hochvakuum getrocknet wird. Durch Sublimation bei 60°C wird das Produkt analysenrein erhalten. Im Sublimationsrückstand kann via Massenspektroskopie $(\text{OC})_5\text{ReCH=CH}_2$ nachgewiesen werden.



210 mg (0.27 mmol) 25 in 5 ml Methylenchlorid werden mit 71 mg (0.27 mmol) Triphenylphosphan versetzt und 72 h gerührt. Man erhält eine klare Lösung, die in 25 ml Diethylether pipettiert wird. Dabei fällt $(\text{OC})_5\text{RePPh}_3^+ \text{BF}_4^-$ als farbloser Niederschlag aus, der abgetrennt und getrocknet wird. Das Produkt weist im NMR-Spektrum lediglich Phenylresonanzen auf. Die Lösungsmittelphase zeigte im IR-Spektrum keine Carbonylbanden mehr.

Bei einer erneuten, analogen Umsetzung wurde ein Produkt isoliert, das im NMR-Spektrum zusätzlich noch Resonanzen aufwies, die auf $(\text{OC})_5\text{ReCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3^+ \text{BF}_4^-$ zutreffen würden.

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse in % (gef./ber.)		Smp C°	Ausbeute in %
		C	H		
25	$C_{12}H_3O_{10}BF_4Re_2$ (766,4)	18,57	0,72	150	80
		18,80	0,39		
26a	$C_{12}H_4O_{10}Re_2$ (680,6)	21,32	0,80		45
		21,18	0,59		
26b	C_5O_5IRe (453,3)	13,00	0,27		50
		13,23	0,00		

D. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Darstellung monosubstituierter, kationischer Pentacarbonylrhenium(I)komplexe berichtet und deren Reaktivität gegenüber neutralen und anionischen Nucleophilen beschrieben.

$(CO)_5ReBF_3$ setzt sich mit Isonitrilen $R-NC$ zu kationischen Komplexen $(OC)_5ReCNR^+ BF_4^-$ um. Diese reagieren mit Aminen, Hydroxidionen und Alkoholaten in einer nucleophilen Addition an einem zum Heteroliganden cis-ständigen Carbonylliganden zu neutralen, disubstituierten Tetracarbonylkomplexen $(OC)_4(RNC)Re-C(O)-Nu$ ($Nu = NHR, OH, OR; R = CMe_3, C_6H_5, C_6H_{11}$). Die Reaktion mit Azidionen führt unter Umlagerung zu Isocyanatokomplexen $(OC)_5(RNC)Re-NCO$.

Stehen in β -Stellung zur Isonitrilgruppierung elektronenziehende Reste, so erfolgt mit Hydroxidionen eine nucleophile Addition an das Isonitrilkohlenstoffatom unter Bildung neutraler Carbamoylpentacarbonylrheniumkomplexe $(OC)_5Re-C(O)NHR$ ($R = CH_2CO_2Et, CH_2SO_2C_6H_4CH_3$). Chlorsubstituierte Phosphane $PR_{3-n}X_n$ ($R = Ph, Et, OEt; X = Cl$) setzen sich mit $(OC)_5ReBF_3$ zu kationischen Komplexen des Typs $(OC)_5ReP_{3-n}X_n^+ BF_4^-$ um. Im Unterschied zu den beschriebenen Isonitrilverbindungen bilden diese mit nucleophilen Agenzien wie Alkoholaten und Hydroxidionen in einer Substitutionsreaktion am Phosphanliganden die Komplexe $(OC)_5ReP_{3-n}Nu_n^+$ ($Nu = OH, OR$); die kationische Natur dieser monosubstituierten Pentacarbonyle bleibt also erhalten. Auf diesem Wege konnten auch die im freien Zustand nicht beständigen Verbindungen PEt_2OH und $Ph_2P-O-PPh_2$ durch

Komplexierung an das metallorganische Fragment $“(OC)_5Re^+”$ stabilisiert werden.

Eine Ausnahme bezüglich dieser Reaktivität bildet die Umsetzung von $(OC)_5RePPh_2Cl^+ BF_4^-$ mit Azidionen; hierbei findet eine nucleophile Addition an einem Carbonylliganden statt, die nach einer Umlagerung zum Isocyanatokomplex $(OC)_4(ClPh_2P)Re-NCO$ als Hauptprodukt führt.

Zweizählige Phosphane des Typs $Ph_2P X_n PPh_2$ ($X = NH, CH_2, CH_2CH_2$) bilden mit $(OC)_5 ReBF_3$ - je nach eingesetztem stöchiometrischen Verhältnis der Edukte - monomere oder verbrückte, kationische Phosphankomplexe $(OC)_5 RePPh_2 X_n PPh_2^+$ bzw. $[(OC)_5 RePPh_2 X_n Ph_2 PRe(CO)_5]^{2+}$. Die Nucleophile ($Nu = OH^-, OR^-, N_3^-$) addieren sich bei diesen Systemen - im Gegensatz zu den weiter oben beschriebenen Komplexen mit funktionalisierten Phosphanen - an einen cis-ständigen Carbonylliganden, wobei neutrale Tetracarbonylkomplexe $(OC)_4(Nu(O)C)RePPh_2 X_n PPh_2$ bzw. $(OC)_4(Nu(O)C)RePPh_2 X_n Ph_2 PRe(C(O)Nu)(CO)_4$ entstehen.

Den Phosphanen analog bilden Triphenylarsan und -stiban mit $(OC)_5 ReBF_3$ die kationischen Komplexe $(OC)_5 Re-EPh_3^+ BF_4^-$ ($E = As, Sb$), die sich mit Nucleophilen unter Addition an eine Carbonylgruppe zu Tetracarbonylkomplexen $(OC)_4(EPh_3)ReC(O)Nu$ ($E = As, Sb; Nu = NHR, OH, OR$) umsetzen.

Metallatanionen $M(CO)_5^-$ ($M = Mn, Re$) reagieren mit monosubstituierten, kationischen Carbonylkomplexen $(OC)_5 Re-L^+$ im Unterschied zu anderen hier beschriebenen Nucleophilen zu Enneacarbonyldimetallkomplexen $(OC)_5 M-Re(CO)_4(L)$. Als Nebenprodukt wird, unter Substitution des Heteroliganden L, die Bildung des Decacarbonyls $(OC)_5 M-Re(CO)_5$ beobachtet.

Die Umsetzung von $(OC)_5ReBF_3$ mit $Me_3SiCH=CH_2$ führt zum σ, π -vinyl-verbrückten Komplex $(OC)_5Re(\mu - \eta^1: \eta^2 - CH=CH_2)Re(CO)_5^+ BF_4^-$.

Diese Verbindung bildet mit $Re(CO)_5^-$ den ethylenverbrückten Komplex

$(OC)_5ReCH_2CH_2Re(CO)_5$, mit Iodidionen entstehen $(OC)_5ReI$ und

$(OC)_5ReC_2H_4^+ BF_4^-$, mit PPh_3 wurde $(OC)_5RePPh_3^+ BF_4^-$ gefasst.

E. Literaturverzeichnis

- 1) a) R.G.Pearson, J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 3533
b) R.G. Parr, R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 7512
- 2) a) M.R.Snow, F.L. Wimmer, Inorg. Chim. Acta, 44 (1980) L189
b) R.Uson, V.Riera, J.Gimeno, M.Laguna und M.P.Gamasa, J. Chem. Soc. Dalt. Trans., (1979) 996
- 3) W.Beck, K.Schlöter, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 1214
- 4) M.Oltmanns, R.Mews, Z. Naturforsch. B, 35 (1980) 1324
- 5) a) K.Raab, W.Beck, Chem. Ber., 118 (1985) 3830
b) K.Sünkel, G.Urban und W.Beck, J. Organomet. Chem., 290 (1985) 231
c) W.Beck, W.Sacher und U.Nagel, Angew. Chem., 98 (1986) 280
d) E.O.Fischer, F.Gammel, Z. Naturforsch. B, 34 (1979) 1183
- 6) K.H.Sünkel, Dissertation, Univ. Mchn. 1982
- 7) G.Urban, Dissertation, Univ. Mchn. 1984
- 8) F.J.Regina, A.Wojcicki, Inorg. Chem., 19 (1980) 3803
- 9) K.Raab, Dissertation, Univ. Mchn. 1984
- 10) B.M.Mattson, W.A.G. Graham, Inorg. Chem., 20 (1981) 3186
- 11) J.Heidrich, D.Loderer und W.Beck, J. Organomet. Chem., 312 (1986) 329
- 12) U.Thewalt, W.Lasser, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 1501
- 13) G.Doyle, R.S.Tobias, Inorg. Chem., 6 (1967) 1111
- 14) a) E.O.Fischer, K.Fichtl, Chem. Ber., 94 (1961) 1200
b) W.Hieber, T.Kruck, Z. Naturforsch. B, 16 (1961) 709
- 15) H.C.Clark, A.Shower, J. Coord. Chem., 4 (1975) 243

- 16) B.Olgemöller, L.Olgemöller und W.Beck, Chem. Ber., 114 (1981) 2971
- 17) P.J.Harris, S.A.R.Knox, R.J.McKinney und F.G.A.Stone, J. Chem. Soc. Dalt. Trans., (1978) 1009
- 18) B.Olgemöller, H.Bauer, H.Lobermann, U.Nagel und W.Beck, Chem. Ber., 115 (1982) 2271
- 19) G.Hartmann, R.Mews, Chem. Ber., 119 (1986) 374
- 20) G.W.Parshall, Homogeneous Catalysis, Wiley, N.Y. 1980
- 21) J.P.Lorenz, J.Messelhäuser, W.Hiller und K.Hang, Angew. Chem., 97 (1985) 234
- 22) a) R.N. Perutz, J.J.Turner, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 4791
b) G.Boxhoorn, D.J.Stufkens und A.Oskam, J. Chem. Soc. Dalt. Trans., (1980) 1328
c) D.R. Tyler, D.P.Petrylak, J. Organomet. Chem., 212 (1981) 389
- 23) R.Hoffmann, Angew. Chem., 94 (1982) 725
- 24) K.Raab, B.Olgemöller, K.Schlöter und W.Beck, J. Organomet. Chem., 214 (1981) 81
- 25) W.Hieber, G.Braun, Z. Naturforsch. B, 14 (1959) 132
- 26) P.M.Treichel, Adv. Organomet. Chem., 11 (1973) 21
- 27) Y.Yamamoto, Coord. Chem. Rev. 32 (1980) 193
- 28) J.P.Collman, L.S.Hegedus, Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, Univers. Science Books 1980, p. 105
- 29) Ch.Elschenbroich, A.Salzer, Organometallchemie, Teubner Studienbücher 1986, p. 251
- 30) G.Hesse, H.Wille und P.Mischke, Angew. Chem., 77 (1965) 380

- 31) J.M.Bassett, D.D.Berry, G.K.Barker, M.Green, J.A.K. Howard und F.G.A.Stone, J. Chem. Soc. Dalt. Trans., (1979) 1003
- 32) K.K.Joshi, O.S.Mills, P.L.Pauson, B.W.Shaw und W.H.Stubbs, Chem. Comm, (1965) 181
- 33) L.S.Benner, M.M.Olinstead und A.L.Balch, J. Organomet. Chem., 159 (1978) 289
- 34) R.B.King, M.S.Saran, Inorg. Chem., 13 (1974) 74
- 35) M.Freni, P.Ramiti, J. Organomet. Chem., 87 (1975) 241
- 36) R.Uson, V.Riera, J.Gimeno und M.Laguna, Trans. Met. Chem., 2 (1977) 123
- 37) C.Eaborn, N.Farrell, L.J.Murphi und A.Pidcock, J. Organomet. Chem., 55 (1973) C68
- 38) W.P.Fehlhammer, P.Hirschmann und A.Völkl, J. Organomet. Chem., 302 (1986) 379
- 39) R.O.Harris, P.Yaneff, J. Organomet. Chem., 134 (1977) C40
- 40) F.A.Cotton, C.S.Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc., 84 (1962) 4432
- 41) D.Adams, Metal-Ligands und Related Vibrations, St. Martins Press
- 42) J.T.Gay, D.W.Benett, Inorg. Chim. Acta, 96 (1985) L83
- 43) H.C.Clark, L.E.Manzer, J. Organomet. Chem., 59 (1973) 411
- 44) Y.Yamamoto, H.Yamazaki, J. Coord. Chem. 6 (1977) 241
- 45) A.J.L.Pombeiro, P.B.Hitchcock und R.L.Richards, Inorg. Chim. Acta, 76 (1983) L225
- 46) F.A.Cotton, P.E.Farwick und P.A.McArdle, Inorg. Chim. Acta, 35 (1979) 289
- 47) A.Scrivanti, G.Carturan, U.Belluco, N.Bresciani-Pamor, M.Calligaris und L.Rundaccio, Inorg. Chim. Acta, 20 (1976) L3 und dort zit. Lit.

- 48) D.H.Gibson, K.Owens und T.-S.Ong, J. Am. Chem. Soc., 106
(1984) 1125 und dort zit. Lit.
- 49) J.N.Kukushkin, Sov. J. Coord. Chem. 11 (1985) 920
- 50) R.J.Angelici, P.A.Christian, B.D.Dambeck und G.A.Pfeffer,
J. Organomet. Chem., 67 (1974) 287
- 51) R.J.Angelici, I.J.Blacik, Inorg. Chem., 11 (1972) 1754
- 52) J.Chatt, R.Richards, G.H.D.Royston, J. Chem. Soc. Dalton Trans.,
(1973) 1433
- 53) D.J.Darensbourg, M.Y.Darensbourg, Inorg. Chem., 9 (1970) 1691
- 54) R.J.Angelici, Acc. Chem. Res. 5 (1972) 335
- 55) D.Drew, D.J.Darensbourg und M.Y.Darensbourg, Inorg. Chem.,
14 (1975) 1579
- 56) W.Beck, W.Werner, H.Engelmann und H.S.Snedal, Chem. Ber.,
101 (1968) 2143
- 57) W.Hieber, F.Leutert, Z. Anorg. Allgem. Chem., 204 (1932) 145
- 58) T.Kruck, M.Höfler und M.Noack, Chem. Ber., 99 (1966) 1153
- 59) P.C.Ford, Acc. Chem. Res., 14 (1981) 31
- 60) H.Suzuki, H.Amori und Y.Moro-Oka, J. Organomet. Chem., 327
(1987) C47
- 61) a) W.P.Fehlhammer, K.Bartel, A.Völkl und D.Achatz,
Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 1044
b) J.Chatt, R.Richards, G.H.D.Royston, Inorg. Chim. Acta, 6
(1972) 669
- 62) N.Grice, S.C.Kao und R.Pettit, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979)
1627

- 63) L.J.Bellamy, Adv. in Infrared Group Frequencies, Chapman und Hall, London 1975, p.241
- 64) H.Behrens, E.Lindner, D.Maertens, P.Wild und R.J.Lampe, J. Organomet. Chem., 34 (1972) 367
- 65) a) A.J.Deeming, G.P.Proud, J. Organomet. Chem., 301 (1986) 385
b) K.Bowman, A.J.Deeming und G.P.Proud, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1985) 857
- 66) M.A.Bennett, A.Rokicki, Organometallics, 4 (1985) 180
- 67) D.Guisto, Inorg. Chim. Acta Rev., 6 (1972) 91
- 68) A.M.Brodie, G.Hulley, B.F.G.Johnson und J.Lewis, J. Organomet. Chem., 24 (1970) 201
- 69) M.Hesse, H.Meier, B.Zeh, Spektrosk. Methoden in der organ. Chemie, Thieme Verlag 1984, p.64
- 70) H.Behrens, Adv. Organomet. Chem., 18 (1980) 2
- 71) R.J.Angelici, R.W.Brink, Inorg. Chem., 12 (1973) 1067
- 72) A.J.Lindsay, S.Kim, R.A.Jacobson und R.J.Angelici, Organomet. 3 (1984) 1523
- 73) L.Busetto, R.J.Angelici, Inorg. Chim. Acta, 2 (1968) 391
- 74) H.Behrens, E.Lindner, P.Pässler, Z. Anorg. Allgem. Chem., 365 (1969) 141
- 75) R.W.Brink, R.J.Angelici, Inorg. Chem., 12 (1973) 1062
- 76) W.Levason, C.A.McAuliffe, Phosphine, Arsine und Stibine Complexes of Transition Elements, Elsevier 1978
- 77) B.R.James, Adv. Organomet. Chem., 17 (1979) 319
- 78) O.Roelen, Angew. Chem. A, 60 (1948) 62

- 79) R.Spogliarich, G.Zassinovich, J.Kaspar, M.Graziani, J. Mol. Catal., 16 (1982) 359 und dort zit. Lit.
- 80) W.A.G.Graham, Inorg. Chem., 7 (1968) 315
- 81) G.M.Gray, Inorg. Chim. Acta, 120 (1986) 25
- 82) a) W.Strohmeier, F.J.Müller, Z. Naturforsch. B, 22 (1967) 451
b) C.A.Tolman, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 2953
- 83) W.Strohmeier, F.J.Müller, Chem. Ber., 100 (1967) 2812
- 84) T.A.O'Donnell, K.A. Phillips, A.B.Waugh, Inorg. Chem., 12 (1973) 1435
- 85) M.Grayson, E.J.Griffith, Topics in Phosphorous Chem., Inter-science, New York 1967, p.227
- 86) a) P.Schützenberger, R.Fontaine, Bull. Soc. Chim., 17 (1872) 482
b) H.Moissan, Bull. Soc. Chim., 5 (1891) 454
- 87) a) W.Strecker, M.Schurigin, Chem. Ber., 42 (1909) 1767
b) T.L.Davis, P.Ehrlich, J. Am. Chem. Soc., 58 (1936) 2151
- 88) C.S.Kraihanzel, J. Organomet. Chem., 73 (1974) 137
- 89) C.S.Kraihanzel, C.M.Bartish, J. Organomet. Chem., 43 (1972) 343
- 90) P.M.Treichel, L.D.Rosenheim, Inorg. Chem., 20 (1980) 1539
- 91) H.Nöth, H.Reith und V.Thorn, Z. Anorg. Allgem. Chem., 458 (1979) 219
- 92) a) A.Michaelis, R.Kaehne, Ber. dt. chem. Ges., 31 (1898) 1048
b) A.E.Arbusow, J. russ. physik. chem. Ges., 38 (1906) 687
- 93) a) J.E.Griffiths, A.B.Burg, J. Am. Chem. Soc., 84 (1962) 3442
b) R.W.Rudolph, R.C.Taylor und R.W.Parry, J. Am. Chem. Soc., 88 (1966) 3729
- 94) A.B.Burg, Acc. Chem. Res., 12 (1969) 353

- 95) P.C.Crofts, G.M.Kosolapoff, J. Am. Chem. Soc., 75 (1953) 3379
- 96) G.M.Gray, C.S.Kraihanzel, J. Organomet. Chem., 146 (1978) 23
- 97) T.T.Derencsenyi, Inorg. Chem., 20 (1981) 665
- 98) D.E.Corbridge, Top. Phosphorous Chem., 6 (1969) 235
- 99) G.C.Pimentel, A.L.McChellan, The Hydrogen Bond, W.H.Freeman, San Francisco, Calif. 1960
- 100) a) D.F.Bachman, E.D.Stevens, T.A.Lane und J.T.Yoke, Inorg. Chem., 11 (1972) 109
b) T.Kruck, M.Höfler, H.Jung und H.Blume, Angew. Chem., 81 (1969) 533
- 101) T.Kruck, M.Höfler und H.Jung, Chem. Ber., 107 (1974) 2133
- 102) L.P.Reiff, D.J.Rossmann, L.J.Szafraniec und H.S.Aaron, Inorg. Chem., 25 (1986) 1451
- 103) a) A.B.Burg, D.K.Kang, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 1901
b) A.B.Burg, J.B.Mishra, Inorg. Chem., 8 (1969) 1199
- 104) F.Seel, K.P.Vellemen, Chem. Ber., 105 (1972) 406
- 105) G.M.Gray, Inorg. Chim. Acta, 81 (1984) 157
- 106) M.Höfler, M.Schnitzler, Chem. Ber., 107 (1974) 194
- 107) M.Höfler, W.Kemp, Chem. Ber., 112 (1979) 1934
- 108) R.B.King, A.Efraty, Inorg. Chem., 8 (1969) 2374
- 109) T.A.Manuel, Adv. Organomet. Chem., 3 (1965) 181
- 110) R.J.Puddephatt, J. Chem. Soc. Rev., 12 (1983) 99
- 111) D.F.Clemens, H.H.Sisler, Inorg. Chem., 4 (1965) 1222
- 112) A.M.Aguilar, J.Beisler, J. Org. Chem., 29 (1964) 1660
- 113) R.B.King, P.N.Kapoor, J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 4158
- 114) K.K.Chow, M.T.Halfpenny und C.A.McAuliffe, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1973) 147

- 115) M.Brockhaus, F.Staudacher und H.Vahrenkamp, Chem. Ber., 105 (1972) 3716
- 116) W.Kuchen, H.Buchwald, Chem. Ber., 91 (1958) 2871
- 117) E.O.Fischer, L.Knauß, Chem. Ber., 102 (1969) 223
- 118) H.Nöth, L.Meindl, Z. Anorg. Allgem. Chem., 349 (1967) 225
- 119) J.Ellermann, L.Mader, Z. Naturforsch. B., 35 (1980) 307
- 120) J.Ellermann, G.Szucsanyi, J. Organomet. Chem., 263 (1984) 297
- 121) J.Ellermann, M.Lietz, Z. Naturforsch. B., 35 (1980) 64
- 122) J.Ellermann, K.Geibel, L.Mader und M.Moll, Chem. Ber., 114 (1981) 2322
- 123) C.T.Hunt, A.L.Balch, Inorg. Chem., 20 (1981) 2267
- 124) J.Ellermann, W.H.Gruber, Z. Naturforsch. B., 28 (1973) 310
- 125) E.Moser, E.O.Fischer, W.Bathelt, W.Gretner, L.Knauss und E.Louis, J. Organomet. Chem., 19 (1969) 377
- 126) J.Ellermann, W.Wend, New J. of Chem., 10 (1986) 313
- 127) J.Ellermann, N.Geheeb, G.Zaubek und G.Thiele, Z. Naturforsch. B., 32 (1977) 1271
- 128) L.Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1964, p.213
- 129) a) G.Wilkinson, F.G.A.Stone, Comprehensive Organomet. Chem., Pergamon Press, Oxford 1982, Bd. 4
b) K.W.Lee, W.T.Pennington, A.W.Cordes und T.L.Brown, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 631 und dort zit. Lit.
c) K.W.Lee, T.L.Brown, Organometallics, 4 (1985) 1025
- 130) J.Ellermann, W.Wend, J. Organomet. Chem., 281 (1985) C29
- 131) D.H.Gibson, T.S.Ong, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 7191

- 132) H.Flitcroft, J.M.Leach, F.J.Hopton, J. Inorg. Nucl. Chem.
32 (1970) 137
- 133) W.Sacher, Dissertation, Univ. Mchn. 1986
- 134) J.Weidlein, U.Müller und K.Dehnicke, Schwingungsspektroskopie,
Thieme Verlag, Stuttgart 1982, S.50
- 135) a) R.J.Angelici, G.C.Faber, Inorg. Chem., 10 (1971) 514
b) F.A.Cotton, R.Poli, Inorg. Chem., 25 (1986) 3703
- 136) R.J.Angelici, F.Basolo und A.J.Poe, J. Am. Chem. Soc.,
85 (1963) 2215
- 137) J.Ellermann, E.F.Hohenberger, W.Kehr, A.Pürzer und G.Thiele,
Z. Anorg. Allgem. Chem., 464 (1980) 45
- 138) J.A.McGinnety, N.C.Payne und J.A.Ibers, J. Am. Chem. Soc.,
91 (1969) 6301
- 139) R.Eisenberg, Prog. Inorgan. Chem., 12 (1970) 295
- 140) S.W.Carr, B.L.Shaw, M.Thornton-Patt, J. Chem. Soc. Dalt. Trans.,
(1987) 1763
- 141) G.Edward, A.P.Lane, J.McKechnie und D.S.Payne, J. Chem. Soc.,
(1964) 1543
- 142) J.Ellermann, W.Wend, Z. Anorg. Allgem. Chem., 543 (1986) 169
- 143) J.Ellermann, G.Szucsanyi, K.Geibel und E.Wilhelm, J. Organomet.
Chem., 263 (1984) 297
- 144) a) P.W.Jolly, F.G.A.Stone, J. Chem. Soc., (1965) 5259
b) K.Moedritzer, Synth. Inorg. Metalorg. Chem., 2 (1972) 121
- 145) a) Smith, Organ. React., 3 (1946) 337
b) J.March, Adv. Org. Chem., McGraw-Hill 1977
- 146) D.J.Darensbourg, M.Y.Darensbourg, D.Drew und H.L.Conder,
J. Organomet. Chem., 74 (1974) C33

- 147) M.Y.Darensbourg, D.J.Darensbourg, J. Chem. Educ. 47 (1970) 33
- 148) M.A.Lilga, J.A.Ibers, Organometallics, 4 (1985) 590
- 149) H.Behrens, R.J.Lampe, P.Merbach und M.Moll, J. Organomet. Chem., 159 (1978) 201
- 150) W.Beck, W.Hieber und H.Tengler, Chem. Ber., 94 (1961) 862
- 151) R.B.King, Acc. Chem. Res. 3 (1970) 417
- 152) P.R.Mitchell, R.V.Parish, J. Chem. Educ. 46 (1969) 811
- 153) R.B.King, Advan. Chem. Ser., 62 (1967) 203
- 154) W.Hieber, O.Vohler und G.Braun, Z. Naturforsch. B, 13 (1958) 192
- 155) J.E.Ellis, J. Organomet. Chem., 86 (1975) 1
- 156) D.W.McBride, E.Dudek und F.G.A.Stone, J. Chem. Soc., (1964) 1752
- 157) J.M.Burlitch, S.W.Ulmer, J. Organomet. Chem., 19 (1969) P21
- 158) a) A.Davison, J.E.Ellis, J. Organomet. Chem., 23 (1970) C1
b) R.D.Closson, J.Kozikowski und T.H.Coffield, J. Org. Chem., 22 (1957) 598
- 159) E.L.Muetterties, Trans. Metal Hydrides, Vol.1, Marcel Dekker 1971
- 160) a) R.E.Dessy, P.M.Weissman, J. Am. Chem. Soc., 88 (1966) 5124
b) R.B.King, Inorg. Synth., 7 (1963) 104
- 161) a) M.F.Farona, A.Wojcicki, Inorg. Chem., 4 (1965) 857
b) S.E.Pedersen, W.R.Robinson, D.P.Schussler, J. Organomet. Chem., 43 (1972) C44
- 162) K.Y.Lee, D.J.Kuchyuka, J.K.Kochi, Organometallics, 6 (1987) 1886
- 163) R.E.Dessy, R.L.Pohl und R.B.King, J. Am. Chem. Soc., 88 (1966) 5121

- 164) a) U.Anders, W.A.G. Graham, J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 539
b) T.Kruck, M.Höfler, Angew. Chem., 76 (1964) 786
- 165) a) M.O.Albers, J.Boeyens, N.J.Coville und G.Harris,
J. Organomet. Chem., 260 (1984) 99
b) G.Harris, J.Boeyens und N.J.Coville, J. Chem. Soc. Dalt.
Trans., (1985) 2277
- 166) F.Engelke, Aufbau der Moleküle, Teubner Studienbücher,
Stuttgart 1985, S.63
- 167) H.Wawersik, F.Basolo, Chem. Comm. (1966) 366
- 168) M.L.Ziegler, H.Haas und R.K.Sheline, Chem. Ber., 98 (1965)
2454
- 169) a) D.J.Cox, R.Davis, J. Organomet. Chem., 186 (1980) 347
b) M.Laing, E.Singleton und R.H.Reimann, J. Organomet. Chem.,
56 (1973) C21
- 170) G.R.Dobson, M.F.A. El Sayed, I.W.Stolz und R.K.Sheline,
Inorg. Chem., 1 (1962) 526
- 171) a) C.J.Cardin, D.J.Cardin und M.F.Lappert, J. Chem. Soc. Dalt.
Trans., (1977) 767
b) H.Lehmkühl, E.Janssen und R.Schwickardi, J. Organomet. Chem.,
258 (1983) 171
c) R.B.King, M.Bisnette, J. Organomet. Chem., 2 (1964) 15
d) S.L.Bassner, E.D.Morrison und G.L.Geoffroy, J. Am. Chem.
Soc., 108 (1986) 5358
e) K.Hendrick, M.Mc Parthin, J. Chem. Soc. Dalt. Trans.,
(1987) 2669
f) G.S.Bodner, D.E.Smith, W.G.Hatton, P.C.Heah, S.Georgiou,
A.L.Rheingold, S.J.Geib, J.P.Hutchinson und J.A.Gladysz,
J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 7688 und dort zit. Lit.
- 172) a) L.Carlton, J.L.Davidson, J. Chem. Soc. Dalt. Trans.,
(1987) 895

- b) J.A.Iggo, A.C.Kemball, M.J.Mays, P.R.Raithby,
J. Chem. Soc. Dalt. Trans., (1987) 2715
- 173) H.Lehmkuhl, J.Grundke und R.Mynott, Chem. Ber., 116 (1983) 176
- 174) J.Moldes, J.Ros, R.Mathieu, X.Solans und M.Font-Bardia,
J. Chem. Soc. Dalt. Trans., (1987) 1619
- 175) G.Erker, K.Kropp, J.L.Atwood und W.E.Hunter, Organometallics,
2 (1983) 1555
- 176) C.J.Gilmore, P.Woodward, Chem. Comm. (1971) 1233
- 177) A.B.Antonova, N.E.Kolobova, P.V.Petrovskii, B.V. Lokshin,
N.S.Obezyuk, J. Organomet. Chem., 137 (1977) 55
- 178) a) J.Ros, R.Mathieu, Organometallics, 2 (1983) 771
b) J.T.Mague, Inorg. Chem., 22 (1983) 1158
c) K.H.Franzreb, C.G.Kreiter, J. Organomet. Chem.,
246 (1983) 189
- 179) M.Appel, Dissertation, Univ. Mchn. 1986
- 180) J.Heidrich, pers. Mitteilung
- 181) a) B.Olgemöller, Dissertation, Univ. Mchn. 1980
b) K.Raab, U.Nagel und W.Beck, Z. Naturforsch.B,
38 (1983) 1466
- 182) M.Appel, J.Heidrich und W.Beck, Chem. Ber., 120 (1987) 1087
- 183) A.W.Parkins, R.C.Poller, Organomet. Chem., MacMillan 1986, p. 56
- 184) CH.Elschenbroich, A.Salzer, Organometallchemie, Teubner
Studienbücher 1986, S.258
- 185) H.Günther, NMR-Spektroskopie, Thieme Verlag,
Stuttgart 1973, S. 372
- 186) E.W.Abel, G.B.Hargreaves und G.Wilkinson, J. Chem. Soc.,
(1958) 3149

- 187) C.E.Griffin, M.Gordon, J. Organomet. Chem., 3 (1965) 414
188) D.Seyfarth, J.Fogel, J. Organomet. Chem., 6 (1966) 205
189) "Trocknen im Labor", Broschüre aus der Reihe "Reagenzien"
der Firma Merck, Darmstadt
190) C.Herdeis, W.Beck, Chem. Ber., 116 (1983) 3205

F. Dank

Bei allen Kollegen des Arbeitskreises bedanke ich mich für die freundliche Zusammenarbeit. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. K.H. Sünkel für wertvolle Diskussionen, die mir oft bei der Lösung von Problemen halfen, Herrn Dr. U. Nagel und Herrn M. Steimann für die Anfertigung von Röntgenstrukturanalysen und FrI. D. Motz für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren. Herrn Dipl. Chem. M. Thiele danke ich für die Überlassung einer Probe Bis-(diphenylphosphin)amin.

Weiterhin danke ich Frau Moser und Herrn Schönauer für die Anfertigung von Elementaranalysen, FrI. Eichin und Frau Jontczak für die Messung von NMR-Spektren sowie Frau Hanatschek und Frau Kiese Wetter für die Aufnahme von IR-Spektren.

Herrn Prof. Dr. B. Wrackmeyer danke ich für die Durchführung von SST-Messungen.

Für ihre Mitarbeit im Rahmen des Fortgeschrittenen-Praktikums danke ich den Herrn R. Knieler, H. Engel, U. Reischl und J. Freudenreich.

Lebenslauf

Name: Peter Steil

Geburtsdatum: 25.10.1959 in München

Eltern: Maximilian Steil, Architekt
Marianne Steil, geb. Marx

Schulbildung: 1966-1970 Volksschule/München-Blumenau
1970-1979 Max-Planck-Gymnasium/München-Pasing

Bundeswehr: 1979-1980 Grundwehrdienst

Studium der Chemie: Nov. 1980 Einschreibung an der Universität
München
Mai 1983 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Mai 1985 Mündlicher Teil der Diplom-Chemiker-
Hauptprüfung
Nov. 1985 Abschluß der Diplomarbeit bei
Prof. Dr. W. Beck
Dez. 1985 Beginn der Doktorarbeit
Mrz. 1986 Zweijähriges Doktoranden-Stipendium
des Fonds der Chemischen Industrie

